

T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND II
(U.E.R. DES SCIENCES EXACTES ET NATURELLES)

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

par

Jean-Pierre CHARVILLAT

CRISTALLOCHIMIE DES PNICTURES DE TRANSURANIENS

Soutenue le 23 juin 1977, devant la Commission d'Examen

MM.	W. MULLER	Président d'Honneur
	R. KOHLMULLER	Président
	R. GUILLAUMONT	
	M. CAPESTAN	
	A. CHESNÉ	Examineurs
	R. CHEVALIER	
	D. DAMIEN	

T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND II
(U.E.R. DES SCIENCES EXACTES ET NATURELLES)

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

par

Jean-Pierre CHARVILLAT

CRISTALLOCHIMIE DES PNICTURES DE TRANSURANIENS

Soutenue le 23 juin 1977, devant la Commission d'Examen

MM.	W. MULLER	Président d'Honneur
	R. KOHLMULLER	Président
	R. GUILLAUMONT	
	M. CAPESTAN	
	A. CHESNÉ	Examineurs
	R. CHEVALIER	
	D. DAMIEN	



UNIVERSITE DE CLERMONT II

U. E. R. des Sciences Exactes et Naturelles

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE :

DIRECTEUR (Recherche) : Monsieur ROCHE Guy

PROFESSEURS

M. RAMBAUD René	Chimie Organique
M. ROQUES Maurice	Géologie
M. LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie
M. LUTZ Hubert	Biologie Animale
M. RAOULT Gaston	Optique Physique Atomique et Moléculaire
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie Organique
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques Pures
Mlle BERTHET Ginette	Physique Electronique
M. LOISEAU Jean	Biologie et Physiologie Végétale
M. COMBE René	Physique du Solide et Cristallographie
M. de PUYTORAC Pierre	Zoologie
Mme AVAN Madeleine	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. DELOST Paul	Physiologie Animale
M. VIALARD André	Chimie Physique
M. KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Marcel	Algèbre
M. COMBE Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. HENNEQUIN Paul	Mathématiques Appliquées
M. VINCENT Pierre	Volcanologie
M. VESSIERE Roger	Chimie Organique
M. BAILLAUD Lucien	Biologie et Physiologie Végétales
M. JOYON Louis	Biologie I. U. T. Clermont
M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M. ISABELLE Didier	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. SOULAGE René	Géophysique
M. LEMAIRE Jacques	Chimie Physique
M. ACCARY André	Métallurgie C. U. S. T.

M. BADRIKIAN Albert	Mathématiques Appliquées
M. MARTINET Pierre	Chimie Organique
M. ACKERMANN Patrick	Electronique Automatique C. U. S. T.
M. COURDURoux Jean-Claude	Biologie et Physiologie Végétales
M. LARPENT Jean-Paul	Microbiologie Appliquée C. U. S. T.
M. THOMAS Jean	Optique Physique Atomique et Moléculaire
M. LEVY Philippe	Physique
M. GRAIN Jean	Zoologie et Biologie Cellulaire

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle DUCHER Suzanne	Chimie Organique
M. BATHIER Marcel	Physique du Solide et Cristallographie
M. CAPESTAN Michel	Chimie Minérale
M. FALGAS Maurice	Mathématiques Pures
M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. ROCHE Jean	Physique I. U. T. Clermont
M. LENOIR Marcel	Mathématiques Pures
M. PRORIOl Joseph	Physique I. U. T. Montluçon
M. ROCHE Guy	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. TEMPIER Paul	Géologie
M. DUFAURE Jean-Pierre	Cytophysologie
M. FANGUIN René	Physique I. U. T. Clermont
M. COUSSEINS Jean-Claude	Chimie Minérale
M. NIGOND Jacques	Agronomie I. U. T. Clermont
M. VElLEY Georges	Psychophysologie
M. CHADEYRAS Marcel	Mathématiques Pures
M. MIGNOT Jean-Pierre	Zoologie
M. DURAND Roger	Biochimie C. U. S. T.
M. LE Thanh Phong	Mathématiques Pures

MAITRES DE CONFERENCES

Mme BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques Pures
M. JEAN Claude	Physiologie Comparée et Endocrinologie
M. FONDEVILLE Jean-Claude	Biologie et Physiologie Végétales
M. BOILLAT Guy	Mathématiques Pures
M. CADORET Robert	Physique du Solide et Cristallographie

M. BESSERRE Daniel	Spectroscopie C. U. S. T.
M. LHOMME Jean	Chimie des Substances Naturelles C. U. S. T.
M. IMBAUD Jean-Pierre	Physique Electronique
M. MERCIER Michel	Physique I. U. T. Montluçon
M. AUSLENDER Alfred	Mathématiques Appliquées
M. GRAMAIN Jean-Claude	Chimie et Biochimie des Substances Naturelles
M. DUCATEAU Charles	Mathématiques Appliquées I. U. T. Clermont
M. HADDAD Labib	Mathématiques Pures
M. IRIGARAY Jean-Léon	Physique I. U. T. Clermont
M. BREGLIANO Jean-Claude	Génétique
M. FONTAINE Jacques	Génie Electrique C. U. S. T.
M. HUGON Lionel	Physique I. U. T. Montluçon
M. KORNPORBST Jacques	Géologie
M. QUERROU Michel	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. SCHNEIDER Michel	Informatique C. U. S. T.
M. YOUNES Antoine	Biochimie I. U. T. Clermont
M. RODDIER Pierre	Mathématiques Pures C. U. S. T.
M. CHEVALIER Raymond	Physique
M. MOREL Jean-Pierre	Chimie Physique
M. LEMAIRE Maurice	Génie Civil C.U.S.T.
M. LECHER Pierre	Biologie
M. DUPONT André-Marcel	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

M. COFFI-NKETSIA Barben	Mathématiques Pures
M. MAISONNEUVE Georges	Informatique C. U. S. T.
M. BRUNHES Jacques	Zoologie

SECRETAIRE GENERALE DE L'UNIVERSITE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548618_0010

- REMERCIEMENTS -

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur CAPESTAN qui a bien voulu diriger cette thèse et de l'intérêt qu'il lui a constamment porté. Ce travail a été effectué au Commissariat à l'Energie Atomique à Fontenay-aux-Roses dans le laboratoire de Monsieur DAMIEN à qui j'exprime ma gratitude pour la sollicitude avec laquelle il a toujours suivi mes travaux.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur MÜLLER, Président d'honneur du jury, d'avoir examiné le manuscrit et de m'avoir accueilli avec beaucoup de bienveillance pendant plusieurs mois dans ses laboratoires à L'Institut Européen des Transuraniens de Karlsruhe. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

A Monsieur le Professeur KOLHMÜLLER qui me fait l'honneur de présider le jury, j'adresse mes vifs remerciements.

Monsieur GUILLAUMONT, Professeur à l'Université de Paris XI qui a bien voulu se charger de la tâche de rapporteur, Monsieur CHESNÉ, Chef du Service d'Hydrométallurgie et de Chimie des Transuraniens et Monsieur CHEVALLIER, Professeur à l'Université de Clermont-Ferrand, ont accepté de faire partie du jury. Qu'ils soient assurés de toute ma reconnaissance.

Je désire exprimer ma gratitude au Docteur WOJAKOWSKI de l'Institut des Basses Températures et de Recherche Structurale de Wrocław (Pologne), Messieurs BLAISE, FOURNIER et SALMON du Département de Recherche Fondamentale de Grenoble, Docteur KANELAKOPOULOS du Kernforschungszentrum de Karlsruhe, Messieurs HAESSLER et DE NOVION du Département d'Etudes des Combustibles à base de Plutonium de Fontenay-aux-Roses, Monsieur BENEDICT de l'Euratom de Karlsruhe et Madame CHARPIN du Département de Génie Isotopique de Saclay, pour les conseils et l'aide qu'ils m'ont apportés dans la réalisation de certaines parties de ce travail.

Je ne puis oublier la précieuse collaboration de Messieurs MASSE, CAMBONI, MAINO, BAUD, BESSE et Madame BOLTE, ainsi que celle de mes collègues de laboratoires du Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, de l'Euratom de Karlsruhe et de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	1
CONSIDERATIONS GENERALES DE LA PHYSICOCHIMIE DES ACTINIDES .	3
I - GENERALITES.	4
II - EFFET D'ECRAN.	6
III - LOCALISATION DES ELECTRONS 5f.	7
IV - INFLUENCE DE LA DELOCALISATION SUR LES PARAMETRES DE MAILLE.	11
V - INFLUENCE DE LA DISTANCE METAL-METAL SUR LE MAGNETISME ET LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE	11
PNICTURES D'ACTINIDES ET DE LANTHANIDES : DONNEES BIBLIO- GRAPHIQUES	17
METHODES EXPERIMENTALES.	18
I - PRODUIT DE DEPART.	26
II - METHODES DE PREPARATION.	28
II.1 - Préparation de poudres cristallines	30
II.2 - Préparation de monocristaux	32
II.2.1 - Monocristaux d'arséniures d'acti- nides.	32
II.2.2 - Monocristaux d'antimoniures d'actinides.	33
III - TECHNIQUES D'ETUDE	33
III.1 - Radiocristallographie.	33
III.2 - Thermogravimétrie.	34
III.3 - Susceptibilité magnétique.	34
SYNTHESE, ETUDE STRUCTURALE ET STABILITE THERMIQUE DES PNICTURES D'ACTINIDES:	36
I - COMPOSES BINAIRES.	37
I.1 - Système Np/As.	37
I.1.1 - Diarséniures de neptunium.	37
I.1.1.1 - Préparation.	38
I.1.1.2 - Etude structurale.	38
I.1.1.3 - Stabilité thermique.	42
I.1.2 - Np ₃ As ₄	42
I.1.2.1 - Préparation	42
I.1.2.2 - Etude structurale.	44
I.1.2.3 - Stabilité thermique.	49
I.1.3 - NpAs	50
I.1.4 - Discussion	52
I.2 - Diantimoniures de transuraniens.	56
I.2.1 - Préparation et identification des composés	56
I.2.2 - Structures cristallines.	60
I.2.3 - Discussion du domaine d'existence de la structure de type LaSb ₂	64

I.3 - Monopnictures de transuraniens	67
I.3.1 - Préparation et étude cristallogra- plique	68
I.3.1.1 - Nitrures de curium et d'américium	68
I.3.1.2 - Phosphures d'américium et de curium	70
I.3.1.3 - Arséniures des éléments transuraniens	72
I.3.1.4 - Antimoniures des éléments transuraniens	75
I.3.1.5 - Bismuthures des éléments transuraniens	77
I.3.2 - Analyses	80
I.3.3 - Discussion	84
I.4 - Composés de structure Gd_4Bi_3	89
I.4.1 - Am_4Sb_3	89
I.4.2 - Pu_4Sb_3	91
II - COMPOSES TERNAIRES	94
II.1 - Composés ternaires MXY	94
II.1.1 - Synthèse des ternaires de transura- niens	95
II.1.2 - Étude structurale et existence des ternaires de transuraniens	96
II.1.3 - Synthèse et étude structurale des ternaires de terres rares	104
II.1.4 - Discussion	107
II.1.4.1 - Variation des volumes molaires des composés ternaires d'actinides	109
II.1.4.2 - Comparaison avec les composés de terres rares	117
II.2 - Composés ternaires M_2XY_2	120
II.2.1 - Synthèse	120
II.2.2 - Étude structurale	120
PROPRIETES MAGNETIQUES DE QUELQUES PNICTURES DE TRANSURANIENS	
I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	123
I.1 - Composés de terres rares	126
I.2 - Composés d'actinides	129
II - RESULTATS EXPERIMENTAUX	135
II.1 - Composés de neptunium	135
II.2 - $CeAs_2$	140
II.3 - Composés de plutonium	142
II.4 - Composés d'américium	146
II.4.1 - AmN	146
II.4.2 - $AmAs$	146
II.5 - Composés de curium	148
Conclusion	151
CONCLUSION	153

PARTIE ANNEXE	158
CRISTALLOGRAPHIE DES DIPNICTURES ET DICHALCOGENURES DE TERRES RARES ET D'ACTINIDES	159
I - STRUCTURES DES TYPES ANTI-Fe ₂ As et PbFCI	163
I-1 - Structure du type anti-Fe ₂ As	163
I-2 - Structure PbFCI et comparaison	165
I-3 - Représentation en feuillets	168
II - STRUCTURES APPARENTES A ANTI-Fe ₂ As	174
II-1 - Structures lamellaires	174
II-1.1 - Structure Fe ₂ As	174
II-1.2 - Structure α ₂ Pb ₂	175
II-1.3 - Structure LaSb ₂	178
II-1.4 - Structures La ₂ Sb et UGeTe	184
II-1.4.1 - Structure La ₂ Sb	184
II-1.4.2 - Structure UGeTe	190
II-1.5 - Structure ZrSi ₂	193
II-1.6 - Composés Ln X ₂ Y	202
II-1.7 - Structure CeSe ₂	204
II-1.8 - VP _{1-x} et NbP _{1-x}	206
II-2 - Structures non lamellaires	211
II-2.1 - Structure ZrAsTe orthorhombique et NbPS	211
II-2.1.1 - Structure Zr _{3,88} As _{2,79} Te _{5,10}	211
II-2.1.2 - Structure NbPS	214
II-2.1.3 - Autres structures apparentées	216
III - STRUCTURES APPARENTEES A PbFCI	227
III-1 - FeOC1 et LuSBr	228
III-2 - NdSBr et CeSI	232
III-3 - SmSI	232
IV - COMPOSES LAMELLAIRES DE COMPOSITION DIFFERENTE DE 1:2 OU 2:1	234
IV-1 - Structures NdTe ₃ et ZrSe ₃	236
IV-1.1 - Structure NdTe ₃	236
IV-1.2 - ZrSe ₃	237
IV-1.3 - Composés Ln ₂ Te ₅ et Ln ₄ Se ₇	237
IV-2 - Structure U ₂ IrC ₂	240
IV-3 - Structures CeAl ₂ Ge ₂ et La ₂ O ₂ Te	242
IV-4 - Structure Ce Bi ₂ OS ₂	247
IV-5 - Structure La ₂ O ₃	251
IV-6 - Structure Tb ₂ S ₂ Te	254
IV-7 - Structure Sb ₂ S ₃	255
Conclusion	256
AUTO-IRRADIATION DES PNICTURES DE TRANSURANIENS	267
I - GENERALITES	270
I-1 - Etude de l'action de l'irradiation sur les mailles cristallines	270
I-1.1 - Expansion des paramètres cristallins	270
I-1.2 - Elargissement des raies (h k l)	273
I-1.3 - Etat métamicté	273
I-1.4 - Transformation de phases	274

I-2 - Défauts - Nature et diffusion des défauts cristallins	275
I-2.1 - Défauts ponctuels	275
I-2.2 - Défauts non ponctuels	277
I-2.3 - Défauts dus à l'irradiation	277
I-3 - Influence de la dose et de la température sur l'expansion du réseau	280
I-3.1 - Influence de la dose d'irradiation	280
I-3.2 - Influence de la température	281
I-3.3 - Conséquences sur les propriétés physiques	283
II - RESULTATS EXPERIMENTAUX	284
II-1 - Composés d'américium 241	284
II-1.1 - AmP	284
II-1.2 - AmAs	289
II-1.3 - AmSb	292
II-2 - Pnictures de plutonium 239	299
III - DISCUSSION	303
Conclusion	307
DIFFRACTOGRAMMES DE RAYONS X	309
BIBLIOGRAPHIE	334
LISTE DES TABLEAUX	344
LISTE DES FIGURES	346

INTRODUCTION

Nous appellerons pnictures de transuraniens les composés résultant des combinaisons entre les éléments du groupe V b (N, P, As, Sb, Bi) et ceux situés au-delà de l'uranium dans la classification de Mendeleiev.

A l'heure actuelle, les éléments transuraniens accessibles en quantité supérieure au milligramme et donc utilisables pour des études de chimie à l'état solide sont le neptunium, le plutonium, l'américium et le curium.

L'intérêt de ces éléments radioactifs est surtout lié à l'utilisation du plutonium dans les réacteurs U-Pu à neutrons rapides fonctionnant à haute température. Ceci a orienté nombre d'études vers la recherche de combustibles plus performants.

De plus, en raison de leur autonomie de fonctionnement et de leur faible encombrement, les sources radioisotopiques sont utilisées dans les sous-marins et les capsules spatiales. Dans le domaine médical, on les retrouve dans les stimulateurs cardiaques (^{238}Pu) et en curiethérapie (projet ^{252}Cf).

Plus récemment, les problèmes de sécurité posés par le transport et le stockage de longue durée des produits radioactifs ont fait ressortir la nécessité de mieux connaître les effets de la radiolyse tant sur des solutions que sur des solides. Ceci conduit à l'étude de la stabilité des structures des composés d'actinides en fonction de la température, de la pression et des variations de leurs paramètres de maille.

Toutes ces utilisations ont motivé de nombreuses études en particulier dans l'état solide. Les oxydes sont couramment employés puisqu'ils sont relativement faciles à préparer et qu'ils présentent des points de fusion et une stabilité thermique élevés. Cependant, leur conductivité thermique étant insuffisante, les recherches se sont orientées d'abord vers les carbures, carbonitrures et nitrures d'actinides, ensuite sur les chalcogénures. Nous les avons poursuivies par l'étude des pnictures.

D'un point de vue théorique, l'étude cristallographique des pnictures de transuraniens devrait apporter des éléments d'informations supplémentaires sur le comportement complexe des électrons 5f dans des composés semi-métalliques, en particulier sur leurs analogies et leurs différences avec les électrons 3d, 4d, 5d et 4f.

Les structures des chalcogénures et pnictures des éléments de transition d et f sont diverses, mais certaines analogies entre elles nous ont conduit à rechercher les principaux caractères fondamentaux qui permettent de les classer et les mécanismes qui les transforment de l'une en l'autre.

L'examen des types de structures rencontrées dans les composés d'actinides et l'étude des variations de leurs paramètres de maille dans la série, peuvent s'interpréter par une délocalisation des électrons 5f dont nous avons suivi les effets en fonction du numéro atomique de l'actinide et du ligand qui lui est associé.

Il était également intéressant de voir l'influence de la délocalisation des électrons 5f dans un composé sur ses propriétés magnétiques.

Notre exposé comporte 3 parties principales :

1. Après avoir donné quelques considérations générales de la physicochimie des actinides, les données bibliographiques et les méthodes expérimentales, nous rassemblons dans une première partie la synthèse, l'étude structurale et la stabilité thermique des pnictures d'actinides.
2. Dans un deuxième paragraphe, nous examinerons les résultats des propriétés magnétiques de quelques uns de nos composés.
3. Enfin, en partie annexe, nous décrivons la cristallographie des dipnictures et des dichalcogénures de terres rares et d'actinides, ainsi que des autres produits de composition différente, mais qui s'y rattachent cristallographiquement. Nous décrivons également les effets d'auto-irradiation de nos composés.

CONSIDERATIONS GENERALES
DE LA PHYSICOCHIMIE DES ACTINIDES

I - GENERALITES

Avant la découverte des éléments transuraniens les propriétés physicochimiques des derniers éléments connus de la classification de Mendéléïev permettaient de les classer dans la famille de transition 6 d avec la correspondance actinium-lanthane, thorium-hafnium, protactinium-tantale et uranium-tungstène.

Ensuite, à partir de 1940, la découverte des éléments transuraniens a permis à Seaborg de faire l'hypothèse de l'existence d'une famille "actinide" analogue à celle des lanthanides et déjà préconisée par Bohr [17]. Dans chacune de ces familles on assiste au remplissage progressif des sous-couches 4 f et 5 f et éventuellement 5 d et 6 d. Cependant cette occupation ne se fait pas de façon régulière, surtout pour les éléments de la première moitié de la série actinide. Ceux-ci, et en particulier U, Np, Pu et Am, présentent une multiplicité de leurs états de valence très importants (par exemple de + 3 jusqu'à + 7 pour Np). Cette multiplicité les rapproche des éléments de transition 6 d, ce qui a conduit Maïssinsky à diviser les éléments actinides en deux sous-groupes : les uranides et les curides. Les premiers possèdent une chimie très riche résultant de la proximité énergétique des sous-couches 6 d et 5 f. Au contraire dans les terres rares les sous-couches correspondantes 5 d et 4 f sont nettement séparées.

De plus les curides ne semblent pas non plus avoir un comportement identique à celui des lanthanides puisque, malgré une stabilité prépondérante de cations trivalents, le nobélium présente une valence 2 plus stable que sa valence 3 en solution aqueuse. Ce caractère divalent se manifeste de façon beaucoup plus prononcée pour les curides que pour les lanthanides correspondants parmi lesquels seul Yb présente facilement des ions divalents.

De façon générale, comme les électrons 4 f, les électrons 5 f sont situés dans des orbitales internes protégées des électrons extérieurs par des sous-couches pleines 6 s et 6 p.

Les électrons 6 d et 7 s participent aux liaisons.

L'orbitale 5 f possède un rayon plus grand que celui de l'orbitale 4 f, et elle est spatialement plus étendue. On peut donc s'attendre à des recouvrements plus importants avec les électrons des ligands. Il en résulte des liaisons plus covalentes et une répulsion interélectronique à l'intérieur de l'orbitale 5 f plus faible [27]. D'autre part l'orbitale 5 f, plus extérieure que l'orbitale 4f, sera plus sensible à l'action du champ cristallin développé par les ligands.

De plus le couplage spin-orbite pour les actinides est supérieur à celui des terres rares.

Si l'on compare l'ordre d'importance des hamiltoniens de répulsion interélectronique H_1 , de couplage spin-orbite H_2 et de champ cristallin H_3 pour les séries 4 f, 5 f et celles des éléments de transition, on note :

pour les éléments 4 f	$H_1 > H_2 > H_3$	
5 f	$H_1 > H_2 \geq H_3$	
3 d	$H_1 > H_3 > H_2$	approximation champ faible
3 d	$H_3 > H_1 > H_2$	" champ fort
4 d et 5 d	$H_3 > H_1 > H_2$	

Pour les terres rares le couplage spin-orbite est plus important que le champ cristallin car la sous-couche 4 f est plus proche du noyau que la sous-couche pleine 5 p⁶. Celle-ci protège les électrons 4 f du potentiel créé par les ions voisins. Il en résulte que l'on peut prendre comme états de base du système

des ensembles de $2J + 1$ vecteurs correspondant à une valeur de J bien déterminée. Ainsi on considère que le champ cristallin ne représente qu'une perturbation agissant sur ces états.

Pour les métaux de transition il se produit l'inverse. Le champ cristallin, nettement plus fort que le couplage spin-orbite, peut bloquer le moment orbital, ou même le moment total. Donc le couplage spin-orbite peut être considéré comme une simple perturbation des autres couplages.

Mais pour la série actinide on peut s'attendre à une situation intermédiaire entre les deux cas précédents. H_1 , H_2 et H_3 ont des effets voisins et on ne peut plus considérer l'un d'eux comme une perturbation des autres.

II - EFFET D'ECRAN

Les orbitales $4f$ et $5f$ sont internes et en voie de population. Lorsque l'on passe d'un élément au suivant on accroît le noyau d'une charge positive et la sous-coche f d'une charge négative.

Les électrons périphériques sont responsables de la formation des liaisons et des dimensions des atomes. L'étendue spatiale des orbitales associées à ces électrons dépend du potentiel atomique qu'ils subissent. Cependant ce potentiel est écranté par les couches électroniques pleines ou en voie de population situées entre le noyau et les électrons de valence.

Pour les terres rares la sous-coche $4f$ est très interne et écrante de façon considérable ce potentiel. Lorsque l'on ajoute une charge positive au noyau, la sous-coche f gagne également une charge négative, ce qui écrante presque entièrement le gain de potentiel vu par les électrons périphériques et dû à la charge positive supplémentaire.

Ainsi il en résulte une décroissance faible et monotone des rayons cristallins lorsque l'on passe du lanthane au lutécium (fig. 1).

Cette contraction se retrouve pour les composés de terres rares ainsi que pour les composés ioniques d'actinides. Les électrons 5 f jouent un rôle d'écran dans ces composés analogue à celui des électrons 4 f et peuvent donc être alors considérés comme bien localisés.

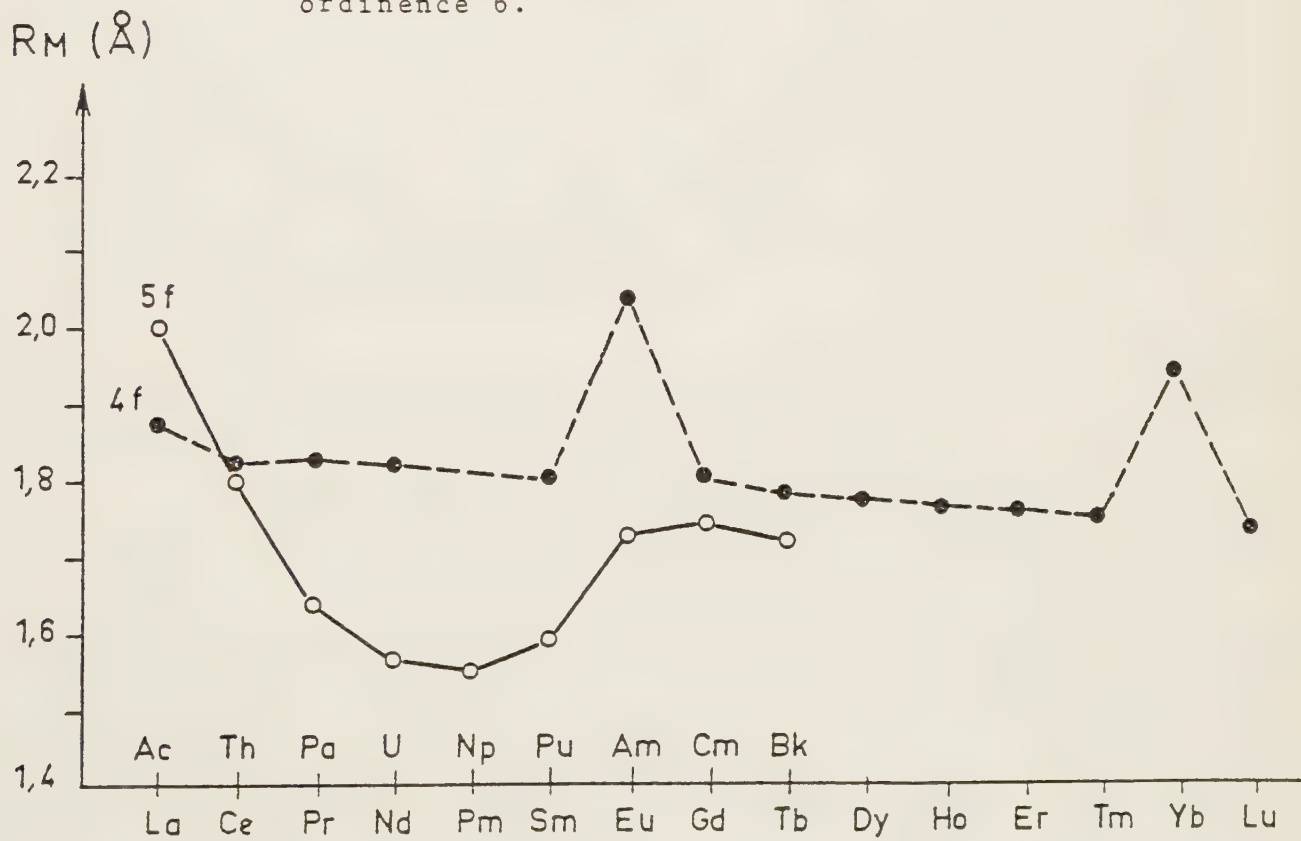
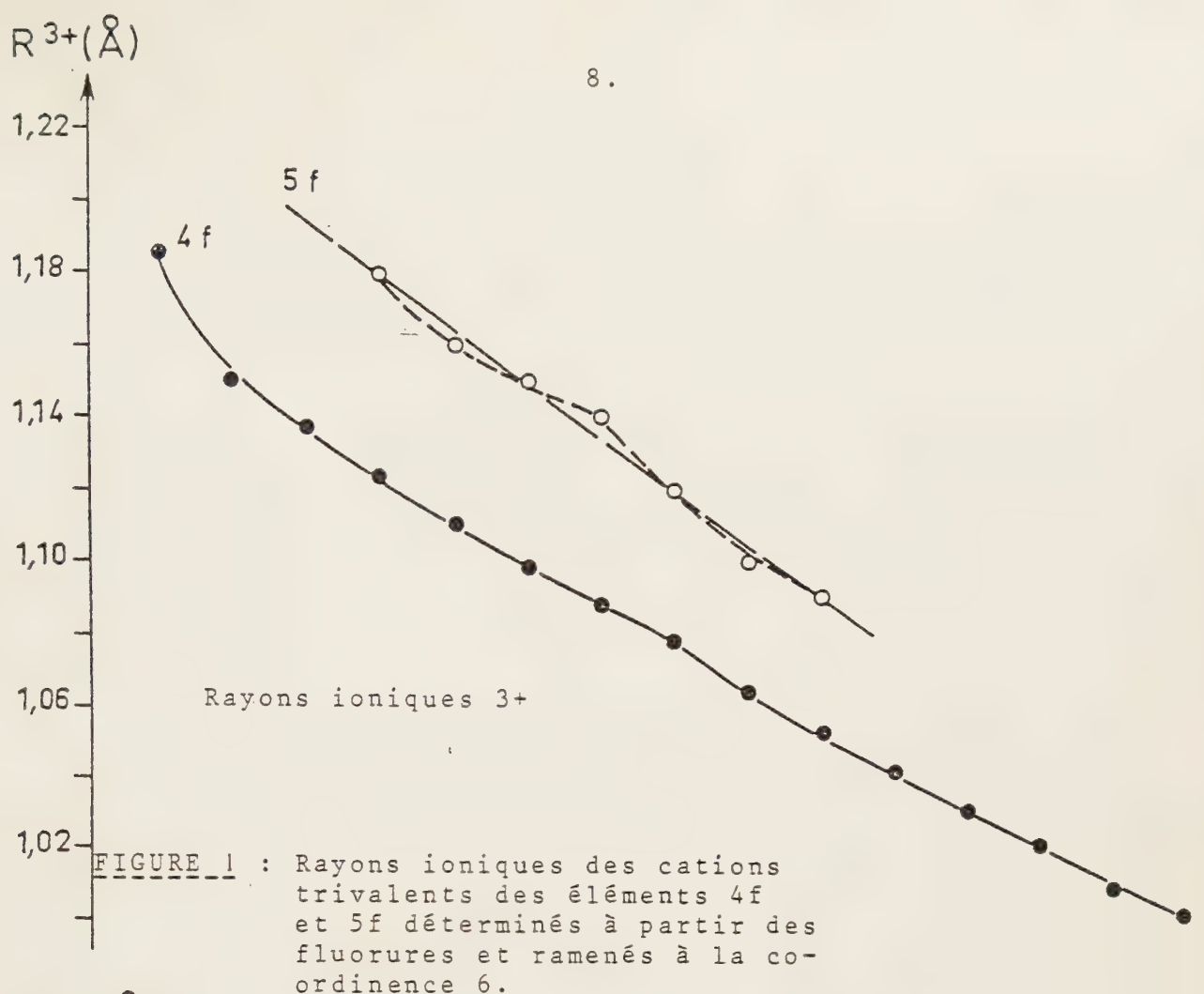
Au contraire l'allure de la courbe des variations des rayons métalliques des actinides en fonction de leur numéro atomique, est tout à fait différente de celles qui correspondent aux métaux de terres rares, de leurs composés, ou même des fluorures d'actinides. Elle ressemble plutôt à celle des éléments d (fig. 2 et 3).

III - LOCALISATION DES ELECTRONS 5 f

Les actinides dans leurs métaux purs se rapprochent donc d'une série de transition 5 f.

On peut considérer qu'ils ne possèdent aucune valence caractéristique préconisée par les hypothèses de Seaborg [1] (série actinide 5 f analogue à celle des terres rares) et de Zachariasen [3] (série thoride où les éléments présenteraient une tétravalence généralisée).

Cette dernière hypothèse s'appuie sur le fait que les différences entre les rayons métalliques de Pa et U d'une part et celui de Th d'autre part sont identiques à celles que l'on enregistre entre les rayons métalliques de Nb et Mo et celui de Zr.



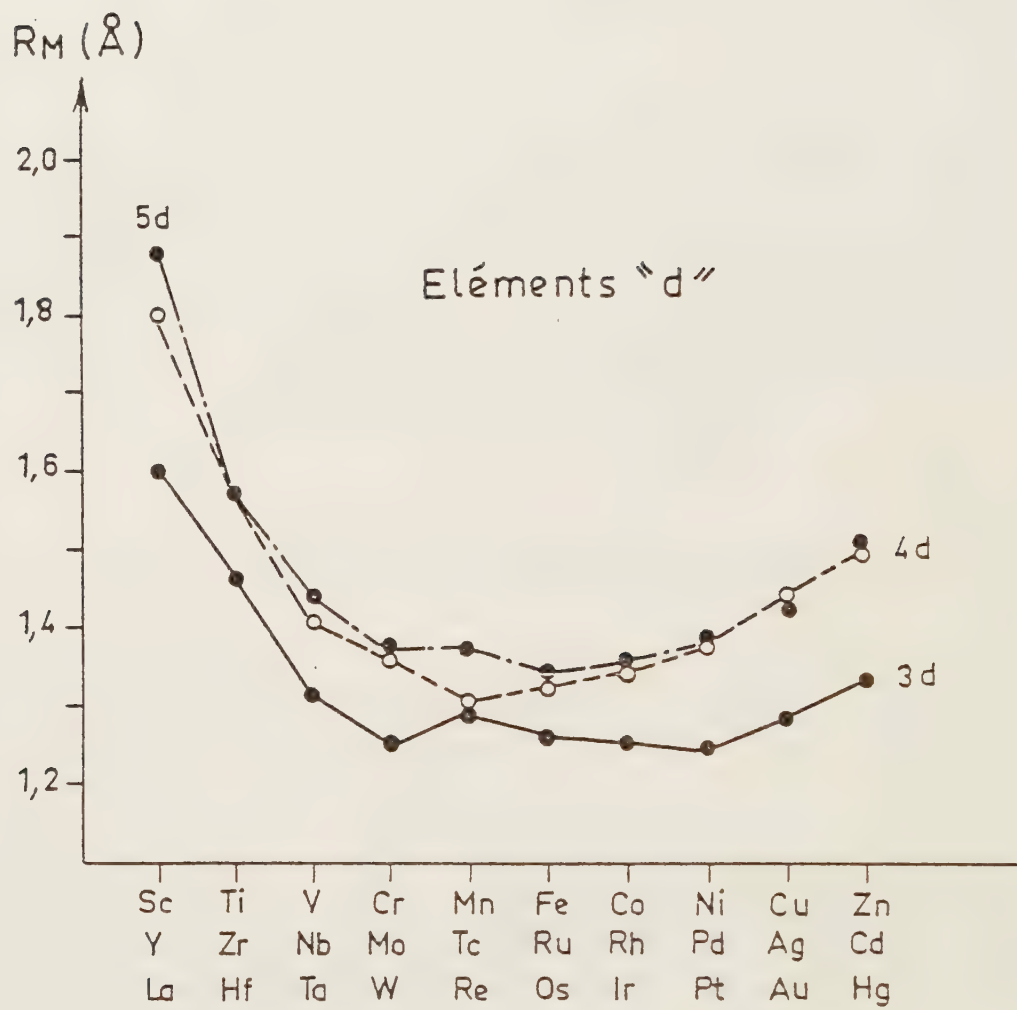


Figure 3

RAYONS METALLIQUES DES ELEMENTS d POUR UNE COORDINENCE 12

Or les propriétés magnétiques du curium contredisent l'existence de la tétravalence pour ce métal.

De plus, des calculs théoriques de Kmetko indiquent que dans ces métaux les électrons 5 f ne peuvent pas être considérés comme essentiellement localisés. La proportion de caractère d et f dans les liaisons serait approximativement la même respectivement que celle de caractère s et d dans les métaux de transition. [47]

D'autre part, Friedel a montré que la délocalisation des électrons 5 f de l'uranium résultait de recouvrements entre orbitales 5 f et 6 d d'atomes voisins de métal. La participation des orbitales f aux liaisons implique des liaisons orientées qui expliqueraient l'existence des formes allotropiques de l'uranium [57]. Une telle délocalisation des électrons f serait également responsable de l'existence des structures de α Pa, α et β Np, α , β et γ Pu dans lesquelles il existe des liaisons interatomiques à caractère dominant covalent. Cette propriété est attribuée à la fraction des bandes de valence présentant un caractère f par analogie avec le caractère p dans les bandes de valence des métaux Ga, In et Hg.

A partir de l'américium on retrouve la forme double hexagonale compacte des lanthanides légers.

De même des mesures de chaleurs spécifiques à basse température et des corrélations configurations (population des niveaux s, p, d et f) - points fusion et énergies de sublimation des métaux actinides légers, impliquent une participation f aux bandes de conduction très forte au niveau de l'uranium, du neptunium et du plutonium. [6, 7].

Cependant dès l'américium la délocalisation des électrons f devient plus faible et l'on s'approche du comportement des lanthanides légers.

IV - INFLUENCE DE LA DELOCALISATION SUR LES PARAMETRES DE MAILLE

Lorsque les électrons f sont délocalisés ils écrantent moins le potentiel vu par les électrons de valence, que s'ils étaient localisés. Ainsi l'attraction entre les électrons périphériques et le noyau est plus forte, et les distances métal-ligand deviennent plus courtes.

Les valeurs des paramètres de maille sont donc influencées par cette délocalisation. En effet les variations des paramètres de maille des mononitrures d'actinides en fonction des numéros atomiques ressemblent à celles des métaux correspondants et suggèrent une forte délocalisation des électrons 5 f au niveau de l'uranium, du neptunium et du plutonium dans ces composés, ainsi que dans les monocarbures d'actinides.

De plus cette délocalisation s'avère d'autant plus forte que les distances métal-métal sont courtes, les recouvrements entre orbitales f et d de deux atomes voisins étant plus faciles. Hill a montré l'importance des distances métal-métal sur la délocalisation des électrons 5 f, dans les métaux actinides et leurs composés [87].

V - INFLUENCE DE LA DISTANCE METAL-METAL SUR LE MAGNETISME ET LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Les électrons 5 f des métaux actinides légers ne peuvent pas être traités comme des électrons localisés ne participant pas aux liaisons à cause du recouvrement des fonctions d'onde entre sites atomiques voisins. La bande 5 f dans l'uranium serait aussi large que la bande 3 d de la première série des métaux de transition. Cependant dès l'américium la bande f devient étroite et l'allure lanthanidique apparaît.

De plus, les bandes f dans Ac et Th se trouvent entièrement au dessus de leur niveau de Fermi, mais assez près de celui-ci pour induire un caractère f dans les électrons de la surface de Fermi. Il en est de même du lanthane.

Toutefois Ac et Th ne peuvent pas être magnétiques car il y a une absence totale d'électrons f localisés.

Pa, U, Np et Pu ne devraient pas non plus être magnétiques, compte tenu de la largeur trop importante de la bande 5 f. D'ailleurs Np et Pu ne présentent qu'un paramagnétisme de Pauli. Au contraire Am pourrait être magnétique, mais J est égal à 0 et on obtient un paramagnétisme de Van Vleck tandis que Cm et les actinides suivants doivent être magnétiques avec des moments localisés.

Les simples théories de bande et d'électron localisé ne suffisent pas à décrire complètement l'allure du magnétisme observé dans tous ces métaux.

Cependant il existe de nombreuses structures magnétiques parmi les composés correspondants.

Dès 1949, Elliott pensait à une configuration électronique $6d^2$ pour U dans UF_4 à cause du moment effectif de spin seulement [9].

Puis, en 1964, Bates attribuait le magnétisme de U C à un paramagnétisme de Pauli dû aux électrons de la bande de conduction hybride spdf [10].

Ensuite, en 1967, Lam signale que ces résultats de magnétisme peuvent être expliqués à partir d'un paramagnétisme de Van Vleck des électrons 5 f localisés [11].

Enfin en 1970 Hill définit deux domaines, l'un magnétique, l'autre non-magnétique en fonction des distances métal-métal [9].

Une étude détaillée des caractéristiques cristallographiques et physiques du cérium, ainsi que des composés de ce métal, en fonction des distances Ce - Ce, permet de délimiter deux régions : l'une contient les composés supraconducteurs ou présentant un paramagnétisme de Pauli, l'autre région regroupe les composés ferro ou antiferromagnétiques (fig. 4). Quelques exceptions peuvent se manifester comme Ce Pt₂.

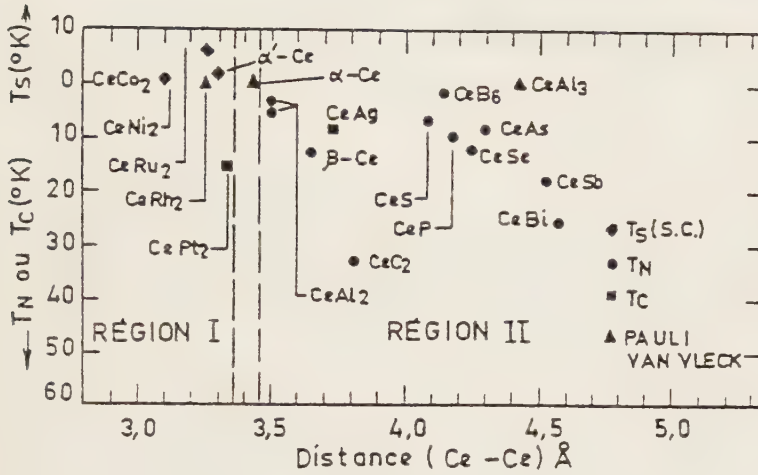
β Ce présente un moment magnétique localisé (bande f assez étroite) alors que pour α Ce la bande f s'avère être déjà trop diffuse pour conduire à un magnétisme localisé. Celle de α' Ce est très large d'où il en résulte que cette phase est supraconductrice.

En ne se basant que sur de simples considérations de distance métal-métal (la symétrie par exemple étant négligée), on peut en déduire que l'augmentation de la valence des ions Ce semble probablement due, au moins en partie, à une participation croissante des électrons f dans les liaisons du métal.

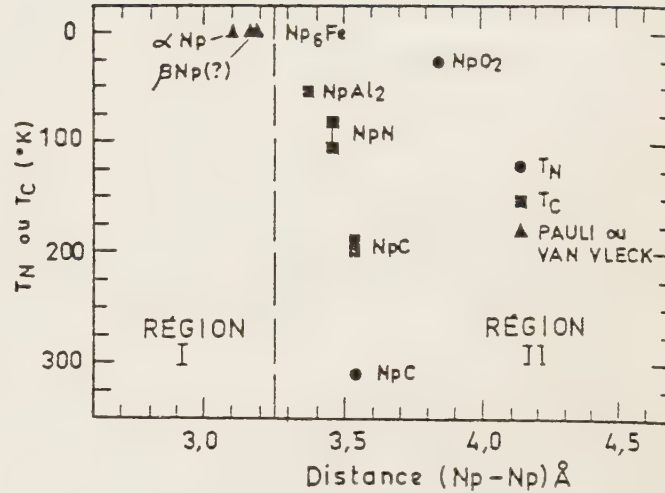
On observe, en fonction des distances métal-métal, une limite ou un petit domaine séparant les régions dites magnétique et non magnétique.

Pour l'uranium et ses composés, deux zones se dessinent également, mais elles sont séparées par un petit domaine regroupant les exceptions U₂ Pt C₂, U N et U₂ C₃ (fig. 5).

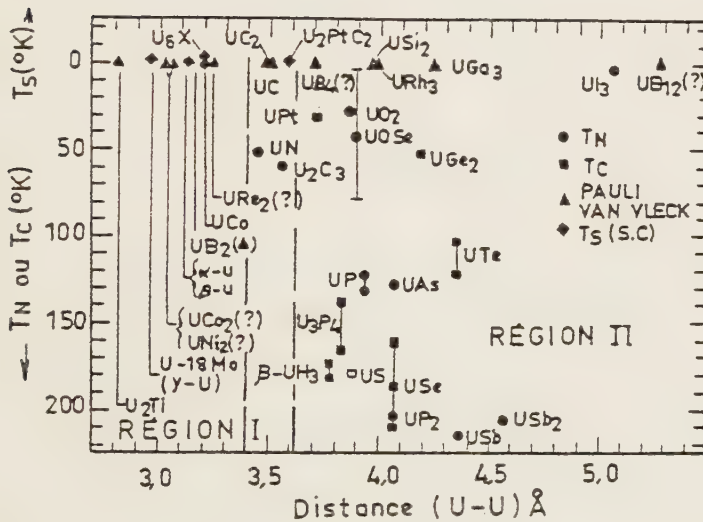
L'existence de la supraconductivité des composés U₆ X (X = Mn, Fe, Co, Ci) semble liée à la fois à la distance métal-métal et à la nature magnétique de l'élément X. Le manque d'information concernant U Co₂ et U Ni₂ ne permet pas de confirmer leur supraconductivité. Cependant U₂ Ti ne présente pas cette propriété au-dessus de 1°K, ni U B₂ au dessus de 5°K.



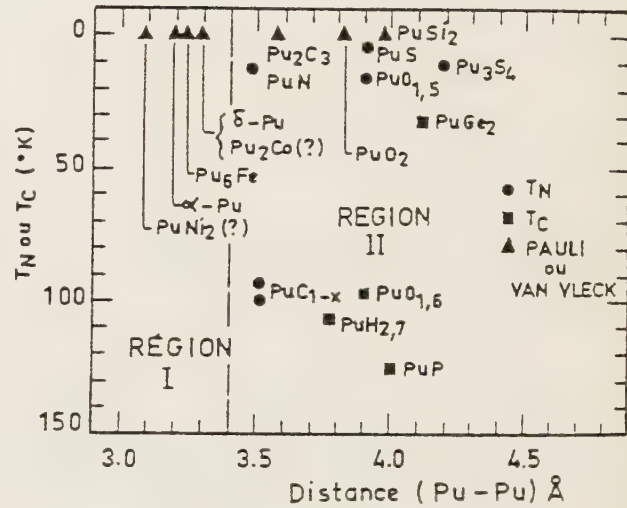
a



c



b



d

DOMAINES MAGNETIQUES ET NON-MAGNETIQUES POUR : /8/

- FIGURE 4 a) L'élément cérium et ses composés en fonction de la distance Ce-Ce
 FIGURE 5 b) L'élément uranium et ses composés en fonction de la distance U-U
 FIGURE 6 c) L'élément neptunium et ses composés en fonction de la distance Np-Np
 FIGURE 7 d) L'élément plutonium et ses composés en fonction de la distance Pu-Pu

Pour Pu et Np (fig. 6 et 7) aucun composé supra-conducteur n'a été découvert jusqu'à présent. Cependant d'après les calculs théoriques de Kmetko la bande f du neptunium sous une pression de 50 kbars peut être aussi large que celle de l'uranium supra-conducteur [47].

La présence des électrons f dans les bandes de valence de certains composés est probablement responsable de l'absence d'ordre magnétique et de l'existence des structures de basse symétrie des formes allotropiques des métaux actinides légers.

Les deux régions de Hill ne s'appliquent correctement seulement qu'aux métaux et aux composés $An B_x$ dans lesquels B est un élément non magnétique. Lorsque B est magnétique les résultats deviennent très compliqués et la limite séparant les zones magnétique et non magnétique peut varier considérablement. En général lorsque la distance $An - An$ devient supérieure à 3,6 Å pour U, 3,3 Å pour Np et 3,4 Å pour Pu, il apparaît dans les composés de structure NaCl et $An Cu_3$ des moments bien localisés caractéristiques des électrons 5 f sur les ions actinides.

La croissance de la température d'ordre magnétique observée généralement quand la distance métal-métal augmente, étant contraire à l'allure donnée par le mécanisme d'échange dipôle-dipôle Grunweig-Genossar (et al) propose un mécanisme combinant le couplage RKKY (Rudermann - Kittel - Kasuya - Yosida) et les interactions de super-échange via les anions afin de justifier la présence systématique de l'ordre ferro et antiferromagnétique dans les monochalcogénures et monopnictures d'uranium respectivement [127].

De même une version modifiée du type d'interaction RKKY est utilisés pour interpréter les comportements ferromagnétique de NpN et antiferromagnétique de Np Sb.

Pour les métaux de terres rares et leurs composés la délocalisation des électrons f, existant probablement pour les éléments du début de la série, reste faible en général par rapport à celle des actinides car la bande f y est beaucoup plus étroite et interne, c'est à dire les électrons 4 f sont plus localisés que les électrons 5 f.

Les études comparatives de composés de terres rares et d'actinides mettent en évidence les différences de comportement des électrons 4 f et 5 f et permettent d'améliorer la compréhension de l'influence de ces sous-couches électroniques sur les paramètres de maille, les structures cristallines et plus généralement sur toutes les propriétés physicochimiques. Et réciproquement la synthèse de nouveaux composés et leur étude structurale deviennent vite indispensables pour permettre d'avancer dans une meilleure compréhension de tous ces phénomènes, autant sur le plan expérimental que sur le plan théorique.

Ainsi il a été effectué au C.E.A. de Fontenay-aux-Roses des études sur les carbures, les nitrures, les oxydes (DEC Pu) et les chalcogénures (SHCT) d'actinides. Leur comparaison avec celles de leurs homologues de terres rares révèle de profondes différences entre les deux séries.

A partir des données bibliographiques concernant les pnictures d'actinides et de lanthanides, on retrouve déjà d'importantes différences cristallographiques dès les composés du thorium et de l'uranium : les diarséniures et les diantimoniures de ces éléments possèdent généralement la structure du type anti - Fe_2As , de symétrie quadratique, alors que les composés de terres rares correspondants adoptent des structures de plus basse symétrie, orthorhombique pour La Sb_2 et monoclinique pour Nd As_2 . (voir paragraphe suivant).

Il s'avère alors intéressant de voir si l'on retrouve ces dernières structures pour les composés formés à partir des éléments transuraniens. Nous avons donc entrepris l'étude des pnictures de transuraniens.

C - PNICTURES D'ACTINIDES ET DE LANTHANIDES :

DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Nous avons regroupé les caractéristiques cristallographiques des pnictures d'actinides connus dans le tableau I et celles de leurs homologues de terres rares dans le tableau II.

Les compositions des différents produits formés du premier tableau révèlent l'existence de plusieurs groupes distincts :

1) Les nitrures de thorium et d'uranium présentent quelques analogies avec les oxydes :

- la présence de la composition 2 : 3 en particulier

- des structures communes :

$U N_{2-x}$	de structure fluorine comme UO_2
$\beta U_2 N_3$	de structure du type $La_2 O_3$.

2) Les phosphures, les arséniures, les antimoniures et les bismuthures de thorium et d'uranium, forment un groupe très homogène, mis à part quelques exceptions : $\alpha U P_2$, $\alpha Th As_2$, $U_4 Sb_3$, absence de $Th P_2$ et $Th Bi$.

3) Le manque d'information sur les pnictures de transuraniens, sauf $Np_3 P_4$ et quelques monopnictures, nous laisse un champ d'investigation très ouvert.

Au contraire, le tableau II ne présente aucune homogénéité importante. Il faut d'abord écarter les composés de l'euporium et de l'ytterbium qui doublent à eux seuls le nombre total de compositions rencontrées, et de plus, peu de leurs systèmes ($Ln-X$) ont été entièrement étudiés. Ensuite des structures de basse symétrie (monoclinique ou triclinique) caractérisent toutes les

Tableau I - PNICTURES D'ACTINIDES

M	Th	U	Np	Pu	Am
MX ₂		U N ₂ cubique Ca F ₂ a = 5,31			
		α U P ₂ quadratique a = 5,39 c = 15,58			
		β U P ₂ * a = 3,81 c = 7,78			
	α Th As ₂ orthorhombique PbCl ₂ a = 7,29 b = 9,78 c = 4,00				
	β Th As ₂ * a = 4,09 c = 8,58	U As ₂ * a = 3,96 c = 8,13			
	Th Sb ₂ * a = 4,35 c = 9,17	U Sb ₂ * a = 4,28 c = 8,76			
	Th Bi ₂ * a = 4,49 c = 9,30	U Bi ₂ * a = 4,45 c = 8,91		Pu Bi ₂ (2) c = 3,07	
M ₂ X ₃		α U ₂ N ₃ cubique α Mn ₂ O ₃ a = 10,68			
		β U ₂ N ₃ hexagonal La ₂ O ₃ a = 3,70 c = 5,84			
M ₃ X ₄	α Th ₃ N ₄ orthohexagonal a = 6,70 b = 3,87 c = 27,4 β = 90				
	β Th ₃ N ₄ monoclinique a = 6,95 b = 3,83 c = 6,21 β = 90,7				
	Th ₃ P ₄ ** a = 8,65	U ₃ P ₄ ** a = 8,21	Np ₃ P ₄ ** a = 8,20		
	Th ₃ As ₄ ** a = 8,85	U ₃ As ₄ ** a = 8,51			
	Th ₃ Sb ₄ ** a = 9,37	U ₃ Sb ₄ ** a = 9,11			
	Th ₃ Bi ₄ ** a = 9,56	U ₃ Bi ₄ ** a = 9,36			
MX *** c = 2,37	Th N a = 5,16	U N a = 4,88	Np N a = 4,90	Pu N a = 4,91	Am N a = 5,00
	Th P 5,82	U P 5,59	Np P 5,61	Pu P 5,64	
	Th As 5,97	U As 5,77		Pu As 5,86	
	Th Sb 6,32	U Sb 6,19	Np Sb 6,25	Pu Sb 6,24	Am Sb 6,24
		U Bi 6,36		Pu Bi 6,35	
M ₄ X ₃		U ₄ Sb ₃ hexagonal a = 9,27 c = 6,20			

Les paramètres sont exprimés en Å et les angles en degrés

- * structure du type anti-Fe₂ As₂, quadratique
 ** structure du type Th₃ P₄, cubique
 *** structure du type NaCl, cubique

Tableau II : Pictures de terres rares (Sauf Pm)

X	N	P	As	Sb	Bi
Ln X ₅		La + Sm $\overline{[31]}$ monoclinique PrP Pr: a=5,47 b=9,59 c=4,93 $\beta=103,7$			
(Ln X ₃)			Eu $\overline{[32]}$ monoclinique a=9,50 b=7,59 c=5,79 $\beta=112,6$		Ce ? (Nd ?) $\overline{[33]}$
Ln X ₂	Ce + Nd $\overline{[31]}$ hexagonal A-Ln ₂ O ₃ Ce: a=3,89 c=6,04	LT Ce + Nd $\overline{[31]}$ monoclinique NdAs ₂ Le: a=4,06 b=6,58 c=10,1 $\beta=105,6$ La, HTCe $\overline{[31]}$ monoclinique (LaAs ₂ ?) La: a=12,5 b=8,88 c=14,0 $\gamma=135,1$	La + Nd (BT) $\overline{[31]}$ monoclinique La: a=4,21 b=6,94 c=10,6 $\beta=106,6$ LaAs ₂ HT $\overline{[31]}$ monoclinique a=12,9 b=9,14 c=14,5 $\gamma=135,2$ Eu orthorhombique $\overline{[32]}$ a=7,14 b=6,92 c=6,05	La + Sm + Tb et Gd (sous pression) orthorhombique La Sb ₂ $\overline{[36,37]}$ La: a=6,31 b=6,18 c=18,6 Gd + Tm + Lu $\overline{[38]}$ pseudoorthorhombique IlO a=3,34 b=5,79 c=7,84 Yb Sb ₂ $\overline{[39]}$ orthorhombique ZrSi ₂ a=4,54 b=16,6 c=4,27 β La Sb ₂ (?) $\overline{[40]}$	La + Nd $\overline{[45]}$ triclinique LaBi ₂ La: a=6,57 b=13,1 c=12,0 $\alpha=91,7$ $\beta=102,6$ $\gamma=92,0$
(Ln Xx)	Tb + Tm + Lu $\overline{[31]}$ cubique C-Ln ₂ O ₃ Tb: a=10,66		Eu ₂ As ₃ + x (?) $\overline{[32]}$		
(Ln X ₃)			Eu monoclinique $\overline{[32]}$ a=14,1 b=5,96 c=12,3 $\beta=90,7$		
(Ln ₃ X ₄)			Eu orthorhombique $\overline{[32]}$ a=14,6 b=17,6 c=5,89		
Ln X $\overline{[41]}$	Tous sauf Eu cubique Na Cl La: a = 5,301	Tous sauf Eu cubique Na Cl La: a = 6,025	Tous sauf Eu cubique Na Cl La: a=6,137 Eu hexagonal Na ₂ O ₂ $\overline{[32]}$ a=8,16 c=6,14	Tous sauf Eu + β La $\overline{[42]}$ cubique Na Cl { cubique simple La: a = 6,488 } désordonné (β La)	Tous sauf Eu, Yb cubique Na Cl La: a = 6,578

Tableau II : Pnictures de terres rares (Sauf Pm) - Suite)

X	N	P	As	Sb	Bi
$(Ln_1 X_{10})$				Yb $[47]$ quadratique Ho_1, Ge_{10} $a=11,9$ $c=17,1$	
$(Ln_5 X_4)$				Yb orthorhombique $[44]$ $a=8,13$ $b=16,0$ $c=24,4$	
$Ln_4 X_3$			Ce, Pr, Yb $[46]$ cubique anti- $Th_3 P_4$ $Ce: a=9,053$ Yb rhomboédrique $a=8,78$ $\alpha=90,80$	La + Ho + Yb (sauf Eu) $[46-47]$ cubique anti- $Th_3 P_4$ $La: a=9,648$	La + Tb + Yb $[45-47]$ cubique anti- $Th_3 P_4$ $La: a=9,786$
$(Ln_3 X_2)$		Eu $[48]$ cubique $Ba_3 P_2$ $a=9,026$	Eu $[48]$ cubique $Ga_3 P_2$ $a=9,225$	Eu (?) Dy ? $[47]$	Dv (?) $[51]$
$Ln_5 X_3$				$\alpha Yb, La + Ho$ sauf Eu et Sm $[50]$ hexagonal $Mn_5 Si_3$ $a=9,00$ $c=6,87$ βYb $[49]$ orthorhombique $a=12,4$ $b=9,56$ $c=8,25$	La + Nd + Gd + Tb $[50]$ hexagonal $Mn_5 Si_3$ $La: a=9,66$ $c=6,70$
$Ln_5 + x X_3$					Gd + Tm $[45]$ orthorhombique Y Bi_3 $Gd: a=8,23$ $b=9,53$ $c=12,1$
$Ln_2 X$				La $[51]$ quadratique $La_2 Sb$ $a=4,63$ $c=18,1$ Gd, Dy $[52]$ hexagonal (?)	La + Nd $[45]$ quadratique La, Sb $La: a=4,67$ $c=18,4$ Gd $[47-52]$ hexagonal (?)

compositions riches en élément pnictogène (LnX_x avec x supérieur à 1), ce qui s'oppose aux structures anti- Fe_2As et Th_3P_4 du tableau I. On rencontre également les monopnictures de terres rares, sauf Yb Bi, tous de type Na Cl, regroupant plus de 60 composés.

Si dans le tableau I, seul U_4Sb_3 possède une composition pauvre en élément du groupe V b, et s'il n'en existe pas pour les chalcogénures correspondants, au contraire dans le tableau II on observe en particulier deux familles importantes regroupant les antimoniures et les bismuthures Ln_4X_3 et Ln_2X de structures de haute symétrie, respectivement cubique (Gd_4Bi_3 ou anti- Th_3P_4) et quadratique (La_2Sb); quelques arséniures s'y joignent également.

En comparant ces quelques données à celles des chalcogénures correspondants, on retrouve un comportement différent entre les composés de l'uranium et du thorium d'une part et ceux des éléments transuraniens d'autre part. Ce comportement paraît lié à la stabilité de la valence 4 dans les premiers, et 3 dans les seconds mis à part un comportement intermédiaire pour le neptunium. En effet nous relevons l'existence à la fois de Np_3P_4 isotype de U_3P_4 et Th_3P_4 , alors que cette composition n'est généralement pas représentée pour les composés de lanthanides (sauf Eu) et de NpN, NpP et NpSb dont les valeurs des paramètres de maille sont nettement plus grandes que celles des composés correspondants de l'uranium et voisines de celles des monopnictures de plutonium. Celui-ci est considéré comme trivalent dans ces produits.

L'étude cristallographique de ces dipnictures d'actinides devrait nous permettre de vérifier si l'on retrouve les mêmes groupes distincts que ceux observés pour les chalcogénures et d'étudier les différents facteurs influençant les structures rencontrées.

L'étude cristallographique et les propriétés physiques des monopnictures devraient nous permettre de disposer de nombreux composés tous probablement de structure du type NaCl, et d'étudier

l'influence des différents facteurs agissant sur les valeurs des paramètres de maille.

Nous allons dans un premier temps étudier les composés binaires, d'abord ceux du système Np-As qui présentent des caractères structuraux analogues à ceux du système U As, puis les diantimoniures de transuraniens dont le comportement cristallographique rappelle celui de leurs homologues de terres rares.

Ensuite nous envisagerons les monopnictures de transuraniens qui forment une remarquable famille de composés isostructuraux.

Ensuite l'existence de composés ternaires ThXY et UXY (X = éléments pnictogènes, Y = éléments chalcogènes) nous a suggéré l'étude des composés ternaires qui devrait nous permettre de mieux comprendre le rôle joué par les ligands X et Y.

METHODES EXPERIMENTALES

I - PRODUIT DE DEPART

Toutes les synthèses faisant intervenir un élément transurannien sont effectuées en boîte à gants de plexiglass. Celle-ci offre des garanties suffisantes de sécurité (étanchéité α) pour ^{237}Np et ^{239}Pu dont les périodes valent respectivement $2,2 \cdot 10^6$ et $2,4 \cdot 10^4$ ans. On utilise 50 à 100 mg d'élément radioactif à chaque essai.

Par contre pour l'américium 241 ($T_{1/2} = 432,7$ ans) et surtout le curium 244 ($T_{1/2} = 18,1$ ans) les manipulations nécessitent des protections supplémentaires : verres au plomb ou blindage pour les radiations γ et boîte à gants à doubles parois séparées par une couche de 20 cm d'eau, pour les neutrons provenant des réactions (α, n) entre le curium et certains éléments légers. Nous nous sommes limités à 50 mg d'américium et à 10 mg de curium à chaque essai.

I.1 - P, As, Sb et Bi, à l'état élémentaire, sont des produits commerciaux de pureté supérieure à 99,99 %, et sont conservés dans des tubes de pyrex scellés sous vide.

I.2 - Les métaux transuraniens utilisés au C.E.A. de Fontenay-aux-Roses sont obtenus par réduction des tétrafluorures de Np, Pu et Am par le calcium. On opère sous atmosphère d'argon à l'aide d'un four à induction. Les lingots obtenus sont purifiés de l'excès de calcium par chauffage sous vide poussé jusqu'à élimination totale de ce calcium dans le cas du neptunium et du plutonium. La pureté de ces lingots est estimée à 99,0 - 99,5 % par analyse par spectrographie d'émission.

I.3 - Am et Cm, utilisés à l'EURATOM de Karlsruhe, ont été préparés selon les processus suivants :

Am : Fig. 8

Cm : Fig. 9

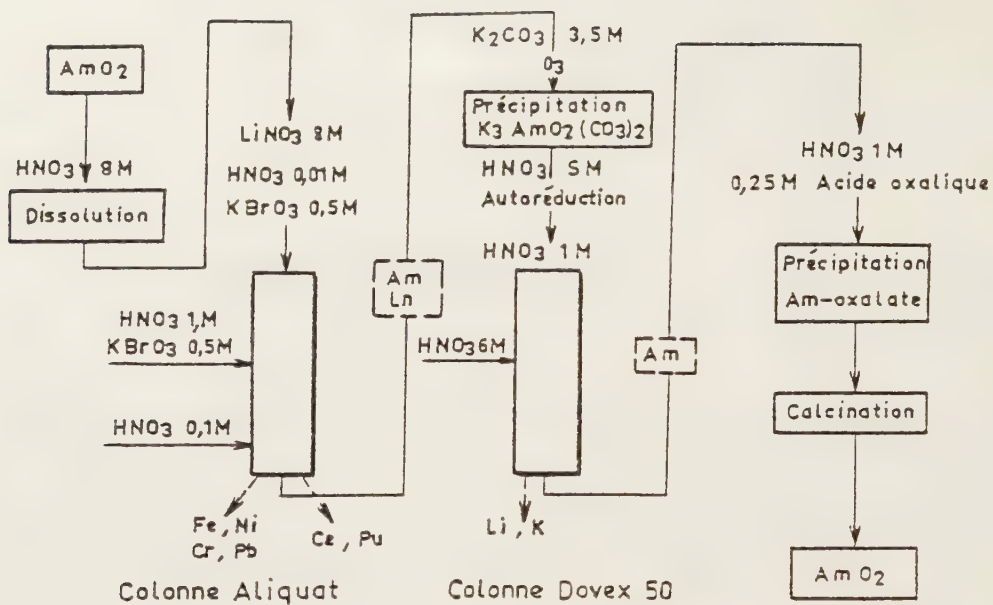


FIGURE 8 : Purification de AmO_2 /54/

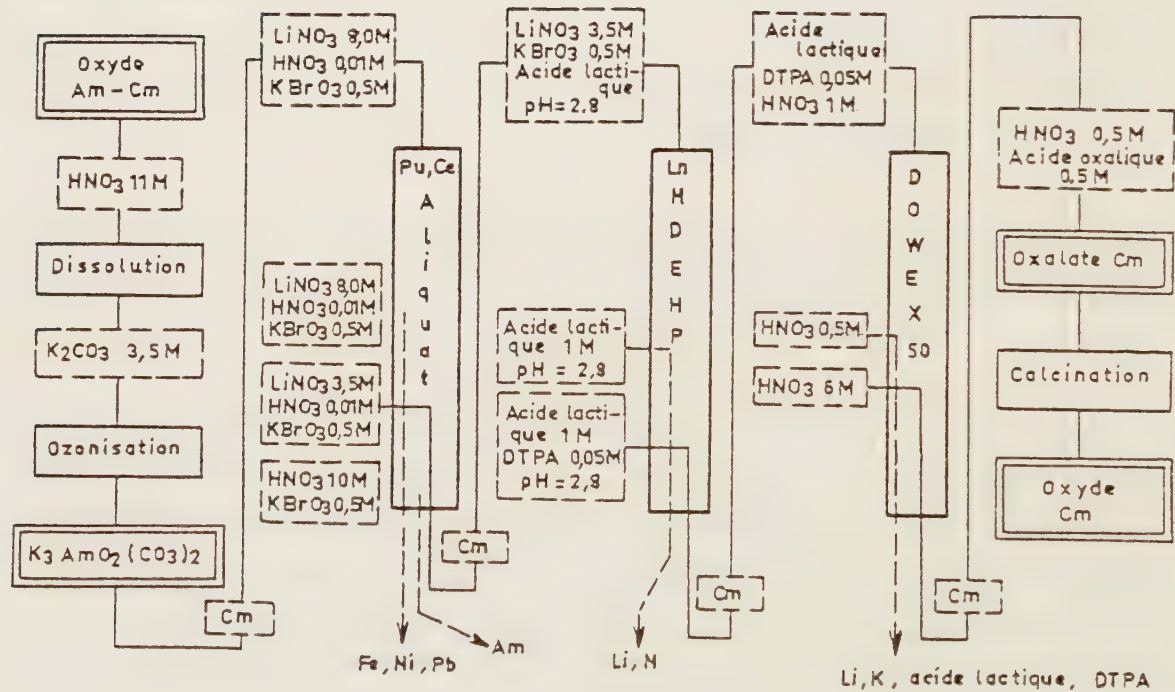
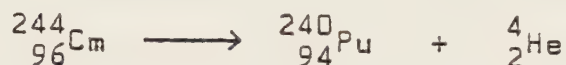


FIGURE 9 : Purification de ^{244}Cm /54/

La période de ^{244}Cm étant de 18,11 années, il convient donc de l'utiliser dès qu'il est purifié. Au bout de deux ans près du dixième de curium s'est déjà transformé en plutonium selon la réaction de désintégration :



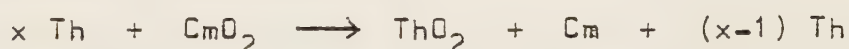
Une nouvelle purification par passage sur une colonne d'Aliquat 336 (chlorure de tricapryl méthylamine) devient vite nécessaire.

Les oxydes étant obtenus, il s'agit d'en extraire les métaux

- Cm O_2 est réduit par le thorium.

Les deux poudres sont intimement mélangées, puis pressées à 5 ou 10 tonnes/cm². La pastille obtenue est alors placée au fond d'un creuset surmonté d'une colonne et d'un condenseur, le tout en tantale.

La réaction solide-solide :



est effectuée à 1850°C à l'aide d'un chauffage par induction sous vide secondaire très poussé (pression résiduelle inférieure à 10⁻⁶ torr). Le curium se sublime dès sa formation et se dépose sur le condenseur.

- AmO_2 est réduit par le lanthane, de la même façon que le curium suivant la réaction :



effectuée à 1150°C sous vide secondaire.

I.4 - Les métaux de terres rares, d'uranium et de thorium sont des produits commerciaux de bonne pureté. De plus le dernier d'entre eux peut être obtenu par la méthode Van Archel.

On prépare d'abord le carbure de thorium par chauffage par induction sous vide secondaire d'une pastille d'un mélange de carbone et d'oxyde de thorium.

Ensuite la pastille de carbure de thorium formé et de l'iode (1/10 en mole) sont introduits dans une ampoule scellée sous haut vide, ayant à l'intérieur un filament de tungstène relié à une alimentation électrique extérieure. Cette ampoule est placée dans un four à 400°C et on chauffe à haute température (1200°C) le filament par passage d'un courant électrique contrôlé. La résistance électrique du filament décroît lentement lorsque le thorium commence à se déposer sur le filament sous forme de monocristaux.

II - METHODES DE PREPARATION

Les éléments du groupe V sont utilisés directement à l'état élémentaire, l'arsenic étant manipulé en boîte à gants.

La méthode de préparation générale est une réaction gaz-solide entre l'élément transuranien, à l'état de métal ou d'hydruire, et l'élément non métal. Elle s'effectue en tube de quartz ou de pyrex scellé sous vide et nécessite des temps de chauffage de l'ordre d'une semaine.

Les transuraniens Np et Pu s'hydrurent facilement. Il suffit de les chauffer au four à induction vers 500°C juste avant l'introduction de l'hydrogène, pour amorcer la réaction. Elle s'entretient d'elle-même sans nouveau chauffage extérieur.

L'hydrogène, servant à cette réaction, provient de la décomposition de UH_3 à 400°C.

Lorsque les éléments actinides sont déposés sur un condenseur (Am, Cm), l'hydruration est faite dans le tube de pyrex représenté sur la figure 10. Ce tube et son four se trouvent à l'intérieur d'une boîte à gants sous argon purifié (O_2 , N_2 , H_2O et $H_2 \leq 2$ ppm) qui permet d'effectuer la charge et la mise en place sans risque d'oxydation malgré l'autoéchauffement dû à la radioactivité. Le condenseur est placé dans l'entonnoir chargé de recueillir l'hydruire formé sous courant d'hydrogène. Celui-ci provient d'un électrolyseur Roy.

L'hydruire se détache du condenseur sous forme de poudre ou de plaques feuilletées.

Pour l'américium un seul chauffage vers 230-300°C est suffisant pour hydrurer et recueillir tout le métal. Cependant pour le curium on n'observe dans ces conditions qu'un début de réaction. Des chauffages successifs vers 500-550°C sont nécessaires pour arracher le curium de son support. D'ailleurs l'hydruire se détache surtout au début de chaque refroidissement. On retrouve le comportement du lanthane.

II.1 - Préparation de poudres cristallines.

Les mélanges (hydrures + éléments du groupe V b) sont chauffés en ampoules de pyrex ou de quartz scellées sous vide secondaire (pression résiduelle inférieure à 10^{-5} mm Hg). Ces ampoules doivent être suffisamment longues de façon à avoir une extrémité froide pour éviter leur éclatement. Elles présentent de plus un rétrécissement en leur milieu qui permet de les ouvrir plus facilement tout en éliminant une grande partie de l'excès de l'élément du groupe V.

Cependant, en se sublimant, l'arsenic et l'antimoine se déposent dans cette partie froide; il convient alors de retourner l'ampoule dans le four plusieurs fois lors du chauffage, afin de favoriser le contact des réactifs.

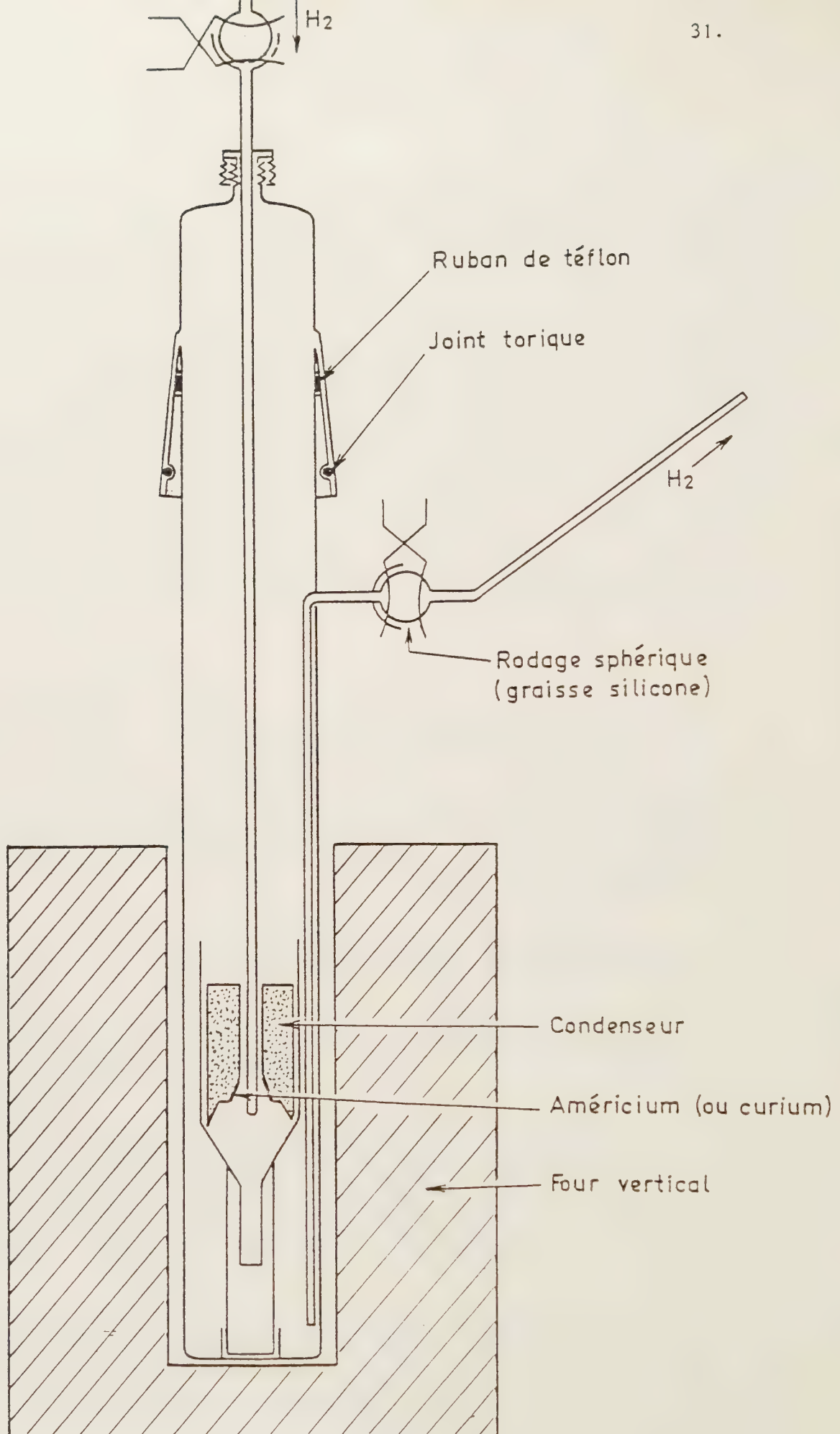


FIGURE 10 : Tube à hydruration

Ce mode de préparation est généralement utilisé à basse température ($T < 600^{\circ}\text{C}$) pour la synthèse de pnictures supérieurs, c'est à dire les composés possédant la plus forte teneur en élément pnictogène.

Pour la préparation des autres composés on utilise soit la décomposition thermique des précédents, soit le chauffage à température soigneusement choisie d'une pastille contenant les réactifs en proportions stoechiométriques, soit encore par fusion directe des éléments en quantités exactes sous argon.

II.2 - Préparation de monocristaux.

II.2.1 - Monocristaux d'arséniures d'actinides.

Nous avons utilisé la méthode de transport chimique à l'iode décrite par Henkié [55] et Wojakowski [56].

Un arséniure (ou un phosphure) de composition quelconque obtenu par la méthode précédente, est introduit avec de l'iode (ou du brome) dans une ampoule scellée sous vide dynamique secondaire.

L'iode est contenu dans un petit capillaire de pyrex que l'on casse mécaniquement. L'extrémité de l'ampoule dans laquelle se trouve le composé étant refroidie et l'autre extrémité contenant l'iode chauffée, celui-ci se sublime et se dépose dans la partie froide. Il ne reste plus qu'à sceller entre ces deux extrémités.

Ensuite l'ampoule finale est placée à l'intérieur d'un four dans un gradient de température, la zone chaude étant vers 800°C et la zone froide vers 700°C pour UAs_2 . La poudre est placée dans l'une de ces zones et on essaie d'obtenir la formation de monocristaux dans l'autre zone en faisant varier les deux températures. Le choix de celles-ci détermine également la composition des monocristaux formés.

II.2.2 - Monocristaux d'antimoniures d'actinides.

Dans le cas de ligands lourds (Sb, Bi) on part directement des éléments. Les billes d'antimoine et les lingots de métaux actinides sont placés dans un creuset d'alumine qui se trouve à l'intérieur d'une petite ampoule de quartz scellée sous une pression d'argon de 30 mm de mercure. Un chauffage très lent est effectué jusqu'à 1100°C, et ensuite on maintient la température constante environ une heure. Enfin un très lent refroidissement (0,5°C/minute) permet d'obtenir des monocristaux sous forme de plaquettes de grande surface, mais de faible épaisseur ($< 0,1$ mm). Elles sont parallèles les unes aux autres, séparées par de fines couches d'antimoine en excès. L'excès d'élément non-métal peut être éliminé, soit par extraction par le mercure pour Bi, soit par volatilisation par chauffage sous vide pour Sb.

On opère généralement à partir d'un mélange An-Sb ou An-Bi contenant 10 % d'atomes métalliques et on obtient le composé le plus riche en élément du groupe V b.

III - TECHNIQUES D'ETUDE

III.1 - Radiocristallographie.

Les diagrammes de poudre sont effectués :

- soit à l'aide d'un appareil Philips à anticathode de cuivre lorsque l'on utilise la chambre Debye-Scherrer ($\varnothing = 114,6$ mm) et pour le diffractogramme de Np As_2
- soit à l'aide d'un appareil Siemens, à anticathode de Cu également.

Une feuille de nickel supprime la radiation parasite $K\beta$. Seules les radiations $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du Cu sont utilisées. Le produit

à analyser est placé dans un capillaire en pyrex scellé sous vide, qui tourne au centre de la chambre. Cependant il convient d'y introduire assez peu de produits radioactifs afin d'éviter un noircissement des films trop important, surtout lorsqu'il s'agit de composés renfermant de l'américium ou du curium. Cette technique permet de travailler sur de très petites quantités de produit, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on enregistre un spectre à partir d'une poudre fixée sur plaque au centre du goniomètre. De plus l'addition d'or en poudre est nécessaire pour déterminer avec précision les paramètres de maille. Parcontre la mesure des intensités observées est plus facile et directe.

Dans ce dernier cas le composé est protégé de l'atmosphère de la boîte à gants (sous azote) à l'aide d'un montage spécial. Il s'agit d'une enceinte fixée au centre du goniomètre, contenant la plaque porte-échantillon. Elle laisse passer les radiations $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre, et elle est percée seulement de deux trous par lesquels passe un jet constant d'hélium très pur.

III.2 - Thermogravimétrie.

Les thermogrammes ont été relevés à l'aide d'une balance Mettler permettant d'opérer, soit sous vide secondaire (pression résiduelle inférieure à 5.10^{-6} mm Hg), soit sous atmosphère contrôlée. Les vitesses de chauffe utilisées varient suivant les expériences (de 2 à 15°/heure), la température pouvant atteindre 1600°C.

III.3 - Susceptibilité magnétique.

Les mesures de susceptibilités magnétiques sur quelques-uns de nos échantillons ont été effectuées dans différents laboratoires :

1) au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble (Section de Physique du Solide) par Blaise, Fournier et Salmon en ce qui concerne des composés de neptunium ou plutonium.

2) au "Kernforschungszentrum" de Karlsruhe (Institut für Heiße Chemie) par Kanellakopoulos pour des composés de curium ou d'américium.

3) au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses (Département d'Etudes de Combustibles à base de plutonium) par Haessler et De Novion pour des composés de terres rares. Tous ces appareils utilisent la méthode de Faraday. Elles diffèrent dans la direction de la force magnétique verticale à Karlsruhe et Fontenay et horizontale à Grenoble.

Les masses des échantillons étaient de l'ordre de 100 mg pour les composés de Np et Pu, 10 mg pour ceux de Am et Cm et 400 mg pour les composés inactifs.

Le conditionnement des échantillons radioactifs nécessite des conteneurs étanches, en aluminium de haute pureté. Ceux-ci sont remplis en boîte à gants sous atmosphère d'argon et fermés par un bouchon, en aluminium, qui entre à force sur le conteneur. Toutes ces opérations sont effectuées avec le plus grand soin afin de limiter au maximum la contamination de la surface extérieure du conteneur. Ensuite celui-ci est sorti de la boîte à gants, décontaminé s'il y a lieu, et on dépose une goutte d'araldite sur le bouchon afin d'assurer l'étanchéité.

SYNTHÈSE, ETUDE STRUCTURALE ET STABILITE THERMIQUE
DES PNICTURES D'ACTINIDES

I - COMPOSES BINAIRES

I.1 - Système Np-As

L'étude des arséniures de thorium et d'uranium d'une part, et celle des chalcogénures d'actinides d'autre part, nous permettent d'envisager l'existence de certains composés isotypes de ceux de l'uranium et du thorium.

Ce système a révélé l'existence de trois composés : Np As_2 , $\text{Np}_2 \text{As}_4$ et Np As .

I.1.1 - Diarséniure de neptunium [57]

I.1.1.1 - Préparation

Nous avons procédé par réaction solide-gaz entre l'hydruure de neptunium et un excès d'arsenic en tube de pyrex scellé sous vide secondaire.

Le schéma réactionnel se traduit par la réaction suivante :



Une température de chauffage de 310°-330°C (température de sublimation sous vide de l'arsenic) et une durée de chauffage d'environ une semaine sont nécessaires pour obtenir une réaction totale.

L'excès d'arsenic se dépose dans l'extrémité la plus froide de l'ampoule de réaction sous forme d'un agrégat de monocristaux que l'on peut facilement enlever et peser.

Pour plus de sécurité on peut éliminer tout cet excès par chauffage à la thermobalance à 330°C sous un vide secondaire,

ce qui permet d'obtenir un produit pur à condition d'utiliser un creuset inerte vis à vis de Np As_2 et As. (Be O , $\text{Al}_2 \text{O}_3$). Dès 500°C un creuset en platine est fortement attaqué.

Nous avons également réussi à synthétiser des monocristaux de Np As_2 par la méthode de transport chimique à l'iode vers 800°C (zone chaude) - 750°C (zone froide). De petits monocristaux se sont formés au bout d'un mois de chauffe. Ils ont la forme de pyramides tronquées horizontalement et présentant une épaisseur relativement faible, parallèle à l'axe Oz . Les plus gros d'entre eux possèdent une surface d'environ $0,2 \text{ mm}^2$. Les plus récents (2ème essai) se présentent sous la forme de plaquettes pouvant atteindre 1 mm de côté.

I.1.1.2 - Etude structurale.

L'ensemble des raies de diffraction des rayons X de ce composé est caractéristique d'une maille quadratique du type anti- Fe_2As . Les valeurs des paramètres de maille calculées à l'aide du programme donné en référence (58) sont :

$$\begin{aligned} a &= (3,962 \pm 0,001) \text{ \AA} \\ c &= (8,115 \pm 0,002) \text{ \AA} \end{aligned}$$

L'examen des diffractogrammes X (tableau III) de U As_2 et de Np As_2 montre que ces deux composés sont isostructuraux et appartiennent au même groupe d'espace $P 4/nmm$ (D_4^7 h) comme $\beta \text{ Th As}_2$. Leurs positions atomiques sont :

$$\begin{array}{llll} 2 \text{ As (I)} & \text{en (a)} & 0, 0, 0; & \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \\ 2 \text{ As (II)} & \text{en (c)} & 0, \frac{1}{2}, x; & \frac{1}{2}, 0, \bar{x} \\ 2 \text{ Th, U, Np} & \text{en (c')} & 0, \frac{1}{2}, y; & \frac{1}{2}, 0, \bar{y} \end{array}$$

avec $x = 0,72$ et $y = 0,36$ pour $\beta \text{ Th As}_2$
 $0,641$ $0,282$ U As_2

La seule condition d'extinction est :

$$h + k \neq 2n \text{ pour } hk 0.$$

hkl	2 θ obs	2 θ cal	I obs	I calc
002	21,90	21,95	(15)	32,1
011	25,00	25,06	(67)	114,9
110	31,94	31,99	59	61,1
003	33,10	33,16	46	40,1
111	33,86	33,90	56	58,8
112	39,08	39,12	123	124,9
013	40,36	40,32	57	62,8
004	44,74	44,71	6	6,4
020	45,84	45,85	72	63,5
113	46,70	46,72	14	12,3
014	50,56	50,59	12	12,2
022	51,44	51,37	13	14,4
211	52,90	52,93	27	32,2
114	56,30	56,00	1	0,1
023	57,72	57,72	30	33,0
015	61,84	61,81	11	13,9
213	62,70	62,72	29	35,3
204	65,94	65,94	8	8,3
(115	66,74	66,63	36	18,1
) 220	66,74	66,82		21,0
214	70,66	70,61	10	9,3
222	71,24	71,25	4	5,7
301	72,52	72,55	6	6,6
106	74,08	74,10	16	16,6
310	75,99	75,99	16	10,8
223	76,86	76,63	23	14,5
116	78,54	78,57	3	2,4
(312	80,20	80,21	46	32,3
) 125	80,20	80,24		13,5
303	80,94	81,06	9	8,8
007	83,60	83,39	2	2,1
133	85,62	85,42	2	2,4

Tableau III

Diffractogramme de rayons X de Np As_2

($a = 3,962 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 8,115 \pm 0,002 \text{ \AA}$)

Une étude détaillée de la maille cristallographique a été effectuée dans le chapitre intitulé "Structures des dipnictures et dichalcogénures de terres rares et d'actinides". Rappelons seulement ici que cette maille contient deux formules Np As_2 . Chaque atome de neptunium est entouré par 9 atomes As dont 8 forment un antiprisme d'Archimède. Chaque atome As(I) et As(II) sont respectivement en contact avec 4 et 5 atomes de Np.

Les distances interatomiques sont rassemblées dans le tableau IV. La distance As(I) - As(I) est relativement courte (2,80 Å), ce qui doit impliquer une forte interaction atomique. Au contraire la distance Np - As(I) est assez grande, voisine de la somme des rayons ioniques (3,03 pour 2,92 Å).

Afin de nous assurer de la structure de ce composé nous avons effectué un calcul d'intensité à l'aide d'un programme de raffinement établi par Mériel, Roche et Rabot [597]. Celui-ci nous permet d'affiner les positions atomiques en minimisant par la méthode des moindres carrés, la quantité $H = \sum P_i (I_i \text{ obs} - I_i \text{ cal})^2$, P_i étant le poids attribué à l'intensité des raies i et $I \text{ cal}$ étant obtenu à l'aide de la formule :

$$I = P_{hkl} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} F_{hkl}^2 D(\theta)$$

où :

P_{hkl} est le facteur de multiplicité du plan hkl

$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ regroupe les facteurs de Lorentz et de polarisation

F_{hkl} est le facteur de structure.

$D(\theta)$ représente le coefficient de température dû à l'agitation thermique.

Le facteur de véracité a été déterminé à partir de l'expression :

$$R = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}|}{I_{\text{obs}}}$$

Atome	Voisin	Nombre	Distance (Å)
As I	As I	4	2,80
	As II	4	3,52
	Np	4	3,03
As II	As I	4	3,52
	As II	4	3,62
	As II	4	3,96
	Np	4	2,87
	Np	1	2,91
Np	As II	4	2,87
	As II	1	2,91
	As I	4	3,03
Np	Np	4	3,96
	Np	4	4,51
	Np	4	5,37

Tableau IV

Coordination et distances interatomiques dans Np As₂

Pour ce faire un diffractogramme de rayons X a été effectué à partir d'une poudre de Np As_2 finement broyée et étalée sur une plaque de verre. Elle est fixée à l'aide d'un vernis. Ceci nous a permis d'enregistrer directement les raies de diffraction et, par planimètre, d'obtenir les intensités observées mentionnées au tableau II.

L'accord relativement bon entre les intensités observées et calculées nous permet de confirmer le groupe d'espace ($R = 10,7 \%$) et nous conduit aux valeurs des paramètres de position suivantes :

$$x = 0,644 \quad \text{et} \quad y = 0,284$$

très voisines de celles de U As_2 .

I.1.1.3 - Stabilité thermique.

Le thermogramme de Np As_2 est représenté sur la figure 11. La première perte de poids, vers 310°C , est due à la sublimation de l'excès d'arsenic. Np As_2 est stable jusqu'à 600°C . Dès cette température il commence à se décomposer pour conduire directement à Np As , identifié à la fois par diffraction de rayons X et par la perte de poids enregistrée.

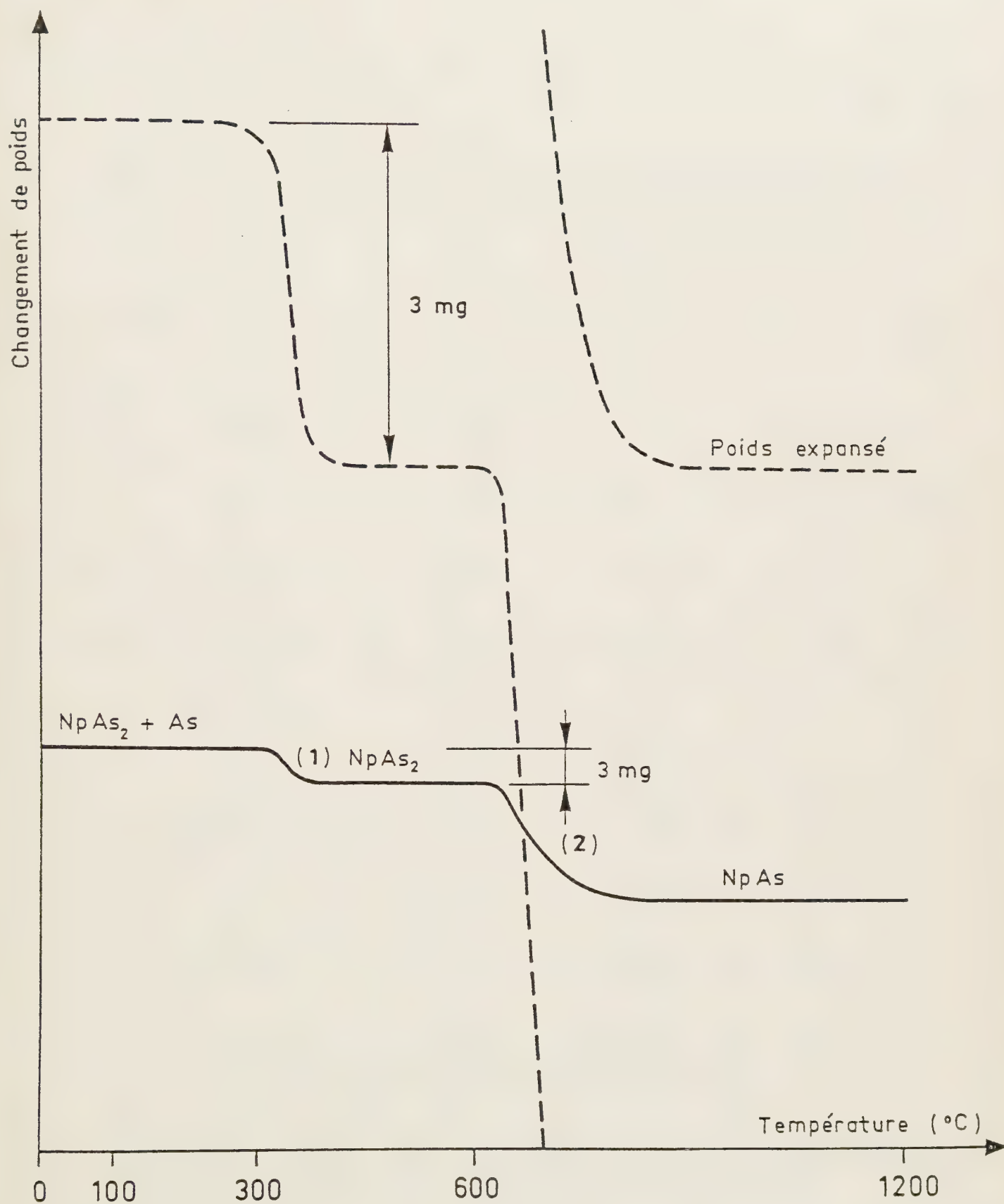
Pendant la transformation $\text{Np As}_2 \longrightarrow \text{Np As}$, aucune variation de pente de la courbe n'a pu être observée. Cette décomposition semble être directe dans ces conditions, contrairement à celle de U As_2 qui conduit à $\text{U}_3 \text{As}_4$ à 900°C .

I.1.2 - Np_3As_4 .

I.1.2.1 - Préparation

La préparation de ce composé s'est avérée délicate du fait des domaines étroits de conditions opératoires.

Le mélange exact, $3 \text{ Np H}_3 + 4 \text{ As}$, est porté progressivement jusqu'à 600°C et y est maintenu une semaine environ. Aucun dépôt

FIGURE 11 : Thermogravimétrie de NpAs_2

d'arsenic n'a pu être décelé sur la paroi de l'extrémité froide de l'ampoule.

A cette température un excès d'arsenic conduirait inévitablement à la formation de Np As_2 et à une température plus élevée Np As risquerait d'apparaître.

Un pastillage des produits préréagis (par ex. : $2 \text{ Np As}_2 + \text{Np H}_3$) s'avère très efficace pour l'obtention d'un composé pur.

De plus, au cours d'essais de préparation d'éventuels composés isotopes de $\text{U}_2 \text{ N}_2 \text{ As}$, un nouveau mode de préparation de $\text{Np}_3 \text{ As}_4$ s'est avéré efficace. Il suffit de chauffer Np As_2 à 780°C sous gaz inerte (argon) à pression atmosphérique.

Sous azote, dans les mêmes conditions, nous n'avons pas obtenu le composé escompté ($\text{Np}_2 \text{ N}_2 \text{ As}$) la température étant trop basse, mais également un composé de structure du type $\text{Th}_3 \text{ P}_4$ et de paramètre de maille à peu près égal à celui obtenu à 600°C .

I.1.2.2 - Etude structurale.

Le diffractogramme de rayons X de $\text{Np}_3 \text{ As}_4$ (Tableau V) correspond à celui d'une maille cubique, du type $\text{Th}_3 \text{ P}_4$ (groupe d'espace $I \bar{4} 3 d$, $Z = 4$) :

$$a_0 = (8,5153 \pm 0,0007) \text{ \AA}$$

Les positions des atomes sont :

$$12 \text{ Np en (a)} : \frac{3}{8}, 0, \frac{1}{4} ; \frac{1}{8}, 0, \frac{3}{4} ; \frac{3}{4}, \frac{1}{8}, 0 ; 0, \frac{1}{4}, \frac{3}{8} ; \\ \frac{1}{4}, \frac{3}{8}, 0 ; 0, \frac{3}{4}, \frac{1}{8} + \text{B.C.} (+ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$16 \text{ As en (c)} : u, u, u ; u, \bar{u}, \frac{1}{2} - u ; \frac{1}{2} - u, u, \bar{u} ; \bar{u}, \frac{1}{2} - u, u ; \\ u + \frac{1}{4}, u + \frac{1}{4}, u + \frac{1}{4} ; \frac{1}{4} - u, u + \frac{1}{4}, \frac{3}{4} - u ; \\ u + \frac{1}{4}, \frac{3}{4} - u ; \frac{3}{4} - u, \frac{1}{4} - u, u + \frac{1}{4} + \text{B.C.}$$

hkl	2 θ obs.	2 θ calc.	I/I ₀ obs
211	25,58	25,83	MF *
310	33,23	33,18	TF
321	39,55	39,51	F
420	47,72	47,68	M
332	50,23	50,17	M
422	52,55	52,57	Mf
510-431	54,94	54,90	M
521	59,35	59,37	f
611-532	67,79	67,77	MF
620	69,83	69,78	f
541	71,73	71,77	Mf
631	75,65	75,69	f
444	77,57	77,62	f
640	81,36	81,44	Mf
721-633-552	83,32	83,34	MF
642	85,15	85,22	f
732-65f	90,84	90,87	tf
653	98,41	98,42	f
822-660	100,29	100,32	tf
831-750-743	102,34	102,24	M
752	105,92	106,12	tf
840	108,03	108,08	tf
842	112,21	112,09	Mf
921-761-655	114,22	114,14	MF
930-851-754	118,40	118,33	M
932-763	122,70	122,70	tf
844	124,67	124,96	tf
772-10.1.1	132,16	132,18	M
10.2.0-862	134,56	134,77	f
950-943	137,53	137,49	Mf
10.3.1	143,97	143,40	tf
10.4.0	154,38	154,33	M
10.3.3	159,12	159,09	f
10.4.2	165,24	165,22	f

* TF ou FF = très fort; F = fort; MF = moyen fort; M = moyen; Mf = moyen faible; f = faible; tf ou ff = faible.

Tableau V

Diffractogramme de rayons X de Np_3As_4

($a = 8,5153 \pm 0,0007 \text{ \AA}$)

Les atomes d'arsenic occupant 16 positions générales, déterminées par un paramètre u , et les atomes de Np occupant 12 positions spéciales fixées par le groupe d'espace $I \bar{4} 3d$. Chaque atome d'arsenic (figure 12) est coordonné par 6 atomes de neptunium voisins représentant un octaèdre déformé. Chaque atome de Np possède 8 anions voisins (figure 13). La projection sur le plan xoy de ces 8 atomes nous permet de reconnaître la présence de l'axe $\bar{4}$.

Dans ce type de structure dite de Meisel, la coordination maximum des 8 atomes d'arsenic est obtenue pour $u = \frac{1}{12} a$. [607

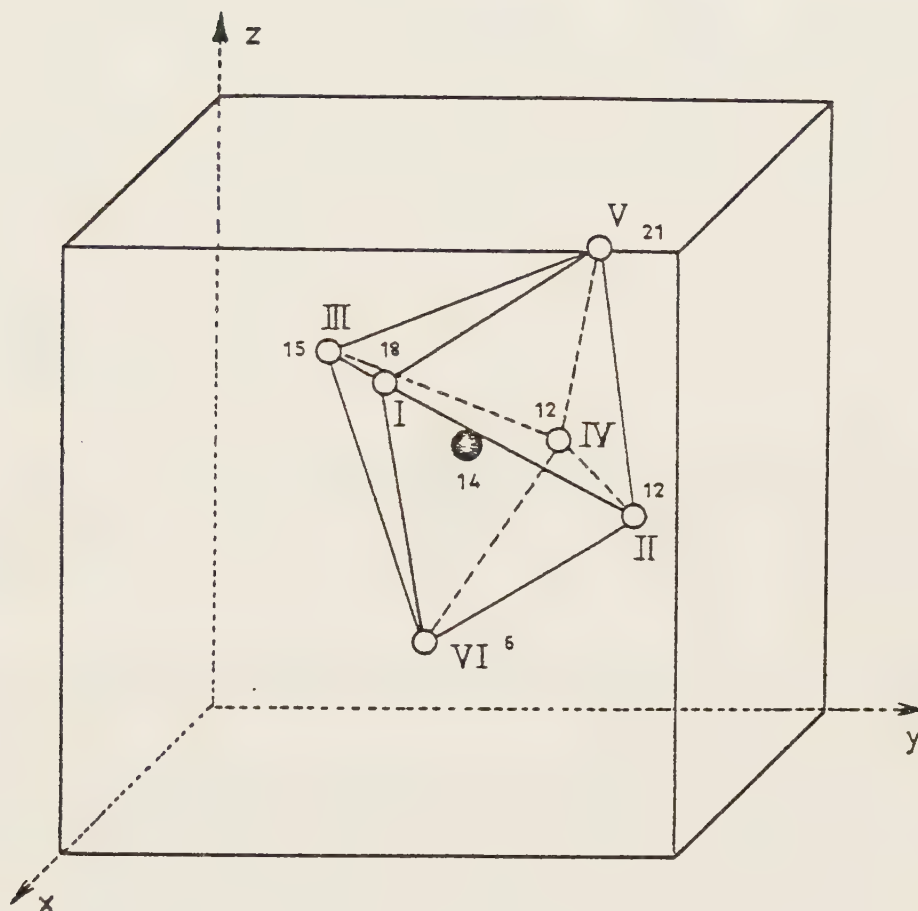
Les distances interatomiques, ainsi que les figures générales qui permettent de les calculer, figurent dans le tableau VI. Elles correspondent à la coordination maximum, c'est à dire à u égal à $1/12$; c'est le cas de $U_3 As_4$.

Atome	Voisin	Nombre	Distance ($\text{\AA}$)
As	Np	6	$0,346 a_0 = 2,95$
	As	3	$0,372 a_0 = 3,17$
	As	2	$0,432 a_0 = 3,68$
	As	6	$0,493 a_0 = 4,20$
Np	As	8	$0,346 a_0 = 2,95$
	Np	8	$0,467 a_0 = 3,98$
	Np	4	$0,568 a_0 = 4,84$

Tableau VI

Coordination et distances interatomiques dans $Np_3 As_4$

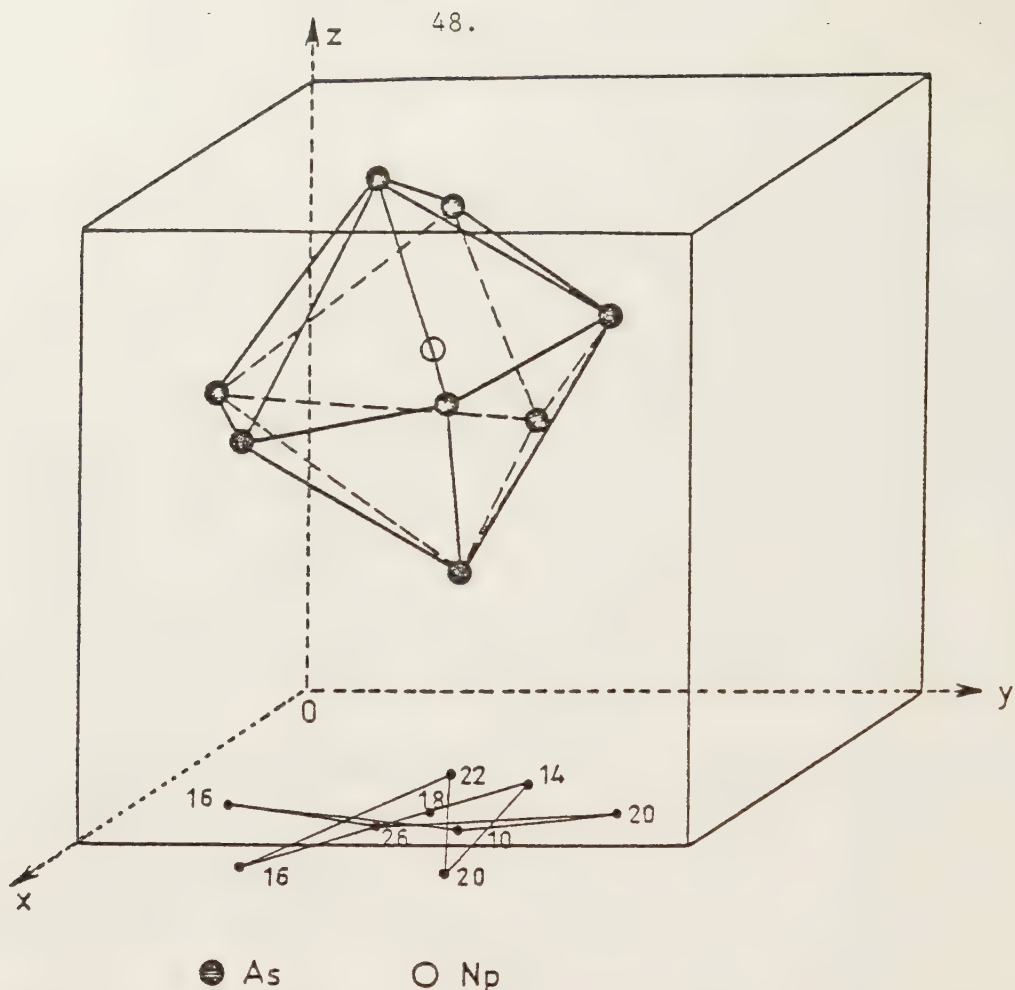
Cette structure est très courante avec les chalcogénures et pnictures de transuraniens. Elle se retrouve dans les composés



● As $\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} + u$ avec $u = \frac{1}{12}$

○ Np I $\frac{7}{8}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$; II $\frac{3}{4}, \frac{7}{8}, \frac{1}{2}$; III $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{5}{8}$;
 IV $\frac{1}{4}, \frac{5}{8}, \frac{1}{2}$; V $\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{7}{8}$; VI $\frac{5}{8}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$.

FIGURE 12 : Coordination des atomes de Np autour d'un atome de As
 dans Np_3As_4



● As ○ Np

FIGURE 13 : Coordination des atomes de As autour d'un atome de Np dans Np_3As_4 .

(a)

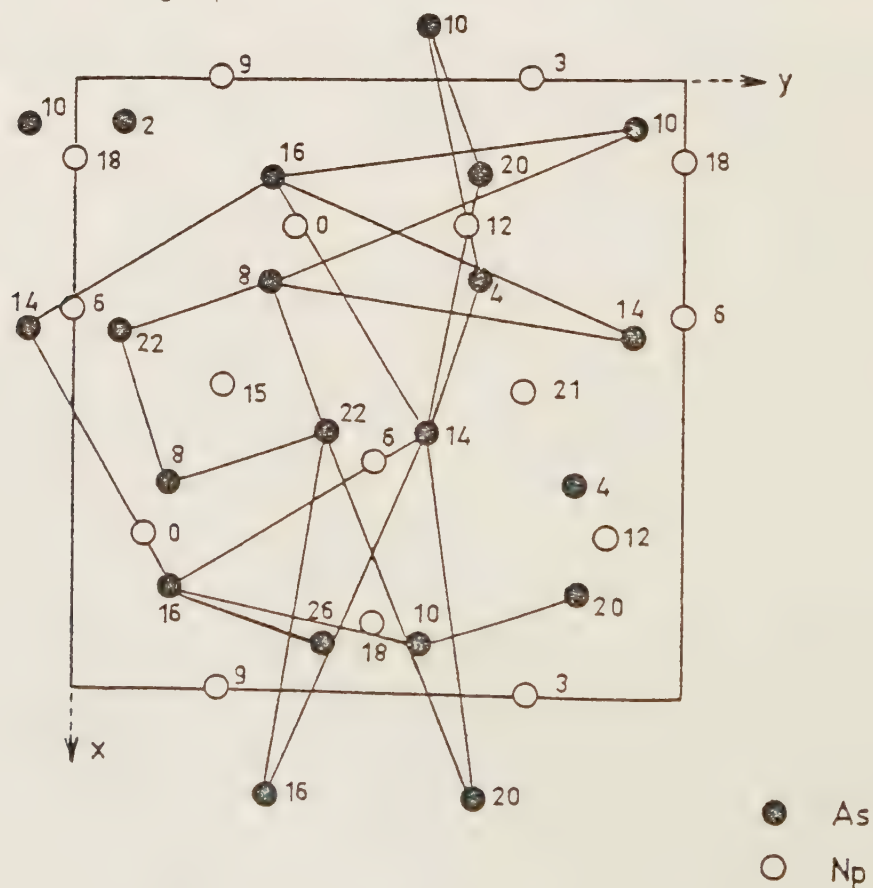


FIGURE 13 : Projection de la maille Np_3As_4 sur le plan (xoy) montrant l'environnement des trois atomes de métal Np : 12, 15, 18 (ces nombres indiquent la coordonnée z, unité $\frac{1}{24}a$) et les axes 4 perpendiculaires 2 à 2.

(b)

homologues renfermant des lanthanides : citons par exemple $Gd_4 Bi_3$ (de structure anti- $Th_3 P_4$), $Gd_2 Se_3$ et $Eu_3 P_2$ (de structure $Th_3 P_4$ déficitaire), ainsi que certains carbures du type $Pu_2 C_3$, et les composés de formule générale $La_{3-x} S_x$ (de La à Sm avec Te, Pu et Am avec S) où : $0 \leq x \leq \frac{1}{3}$. Mais à part ces importantes familles de composés cette structure cristalline n'est rencontrée, dans la littérature, que pour :

- $Rb_4 O_6$ et $Cs_4 O_6$ (anti - $Th_3 P_4$)
- composés ternaires $A^{2+} B_2^{3+} X_4^{2-}$ avec $B = Ln$, $A = Me^{2+}$ (ex. Ce^{2+}) et $X = S, Se$ et Te . [477]

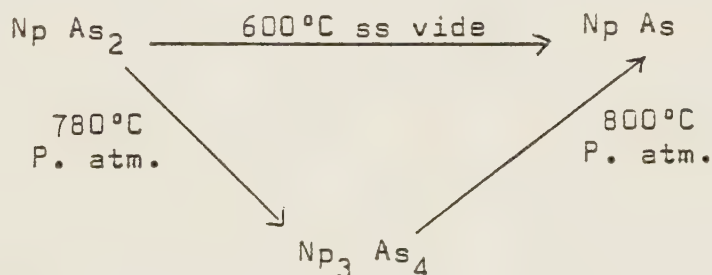
Cependant dans toutes ces familles le paramètre u n'est pas toujours égal à $1/12$. Par exemple pour $Ce_4 As_3$, $Pr_4 As_3$ et $Yb_4 As_3$, u est voisin de la valeur $0,069 \pm 0,001$ (xa). [467]

I.1.2.3 - Stabilité thermique

Le thermogramme de $Np_3 As_4$ s'avère très simple. On enregistre une seule perte de poids à $670^\circ C$ sous vide secondaire et à $800^\circ C$ sous gaz inerte à la pression atmosphérique, due à la transformation de $Np_3 As_4$ en $Np As$. Ici encore la température de décomposition est nettement inférieure à celle de $U_3 As_4$ (vers $1100^\circ C$).

- Remarque -

Nous nous trouvons en présence des résultats suivants :



Si à $600^\circ C$ la décomposition de $Np As_2$ en $Np As$ est directe, vers $800^\circ C$ (sous gaz inerte) elle passe par le stade $Np_3 As_4$,

avec un très faible écart de température (20°) visible à la thermobalance. Ce stade intermédiaire est dû :

- soit à une variation des températures de décomposition en fonction de la pression,
- soit à une action du gaz inerte ou des impuretés qu'il renferme sur les grains de Np As_2 .

I.1.3 - Np As . [577]

Np As a été obtenu par décomposition thermique de Np As_2 essentiellement (à 600°C), et de $\text{Np}_3 \text{ As}_4$ (à 670°C) sous vide secondaire.

Ce composé cristallise dans le système cubique (Tableau VII) du type Na Cl avec une valeur de paramètre de maille égale à : $a = (5,8389 \pm 0,0003) \text{ \AA}$ à 640°C.

Il convient de donner à chaque paramètre de maille la température finale de préparation car a varie avec la température de façon non négligeable. Des essais sur La As confirment cette variation.

Dans le cas de Np As , un chauffage à température plus élevée, (vers 1200°C), fait décroître légèrement le paramètre à maille de Np As jusqu'à la valeur : $a = (5,8338 \pm 0,0002) \text{ \AA}$.

On serait tenté de faire le rapprochement entre cette faible décroissance et l'existence des composés $\text{Pu As}_1 + x \text{ Pu As}$ et $\text{Pu As}_1 - x$ (avec x très faible) énoncés par Pardue. De plus Gingerich a publié que le domaine de stoechiométrie de Th P s'étend de Th P $0,55$ à Th P $0,96$ à 1000°C [627] et de Th P $0,90$ à Th P $0,75$ à 2000°C. Mais ces résultats sont contredits par ceux de Baskin qui a observé Th P $0,99$ et Th P $0,95$ avec des valeurs de paramètres de maille nettement plus petites que celles

h k l	2 θ obs	2 θ cal	I obs	I cal
111	26,54	26,61	M+	34,1
200	30,73	30,79	TF	73,1
220	43,98	44,01	F	55,4
311	52,05	52,09	M	17,5
222	54,54	54,59	M+	19,7
400	63,87	63,90	M	9,3
331	70,47	70,41	f	7,4
420	72,49	72,51	MF	25,8
422	80,73	80,73	MF	19,6
511, 333	86,84	86,84	f	6,1
440	96,74	96,75	f	7,1
531	102,88	102,82	Mf	7,7
600, 442	104,87	104,87	M+	16,9
620	113,41	113,32	M	13,7
533	120,17	120,02	tf	4,2
622	122,42	122,35	M	14,9
444	132,41	132,39	tf	5,8
711, 551	141,22	141,13	M	12,8
640	144,10	144,42	M	22,9
* 642	162,12	162,25	F	91,8

* : raie diffuse

Tableau VII

Diffractogramme de rayons X de Np As (640°C)

($a = 5,8389 \pm 0,0003 \text{ \AA}$)

de Gingerich [63]. De nouvelles préparations et analyses de Javorsky et Benz confirment ces derniers travaux en observant un très faible écart à la stoechiométrie exacte ($\text{Th P}_{0,98}$), écart d'ailleurs pratiquement constant à toutes les températures et en particulier à 2990°C (fusion congruente $\text{Th}_{0,99 \pm 0,02}$). [64]

Ceci est en accord avec les résultats de Kruger et Moser concernant Pu As . [65]

Cependant, contrairement à ces monopictures, on rencontre quelques composés non stoechiométriques tels que U_4Sb_3 et surtout $\alpha\text{U}_2\text{N}_{3+x}$ que l'on écrit $\alpha\text{U}_2\text{N}_{3+x}$ (avec $0,05 \leq x \leq 0,25$).

Enfin Warren et Price ont préparé U_3As_4 à différentes températures (de 1200 à 1600°C). Une légère perte d'arsenic s'accompagne d'une forte décroissance du paramètre de maille, de $8,5280$ à $8,5190 \text{ \AA}$. [66]

Pour conclure, il ressort qu'à une température inférieure à 1200°C les monopictures d'actinides présentent généralement un pic de stoechiométrie assez aigu, comme leurs homologues de terres rares et à la différence des chalcogénures et des carbures. A plus haute température des écarts de stoechiométrie peuvent être observés sans toutefois atteindre des valeurs comparables à celles de Gingerich.

I.1.4 - Discussion.

Les tableaux VIII, IX, X, rassemblent l'ensemble des arsénures de thorium, d'uranium et des transuraniens connus dans la littérature.

Une comparaison des paramètres de maille des composés renfermant l'uranium d'une part, le neptunium d'autre part, laisse apparaître un désaccord entre ces deux groupes de composés.

Composés	Paramètres (Å)		Références
	a	c	
β Th As ₂	4,086	8,575	[16]
Pa As ₂	3,978	8,154	[69]
U As ₂	3,954	8,116	[67]
	3,962	8,132	[15]
	3,959	8,123	
Np As ₂	3,962	8,115	

Tableau VIII

Diarséniures de Th, Pa, U et Np (de type anti-Fe₂ As)

Composés	Paramètres	Références
Th ₃ As ₄	8,855	[25]
	8,848	[68]
Pa ₃ As ₄	8,524	[69]
U ₃ As ₄	8,507	[15]
	8,521 - 9	[66]
Np ₃ As ₄	8,5153	

Tableau IX

Arséniures de Th, Pa, U, Np isotypes de Th₃ P₄

Composés	Paramètres (Å)	Références
Th As	5,972	[11]
U As	5,766	[4]
	5,7710	[19]
	5,7788	[8] [18, 20]
	5,780	[21]
Np As	5,8389	
Pu As	5,855	[22]
	5,8586	[8]
	5,8610	
Am As	5,8753	

Tableau X

Monoarséniures de Th, U et transurapiens

Np As_2 cristallise dans une maille dont les paramètres ont sensiblement les mêmes valeurs que celles obtenues pour UAs_2 . Comme dans celui-ci le cation se présente vraisemblablement à la valence 4 $\angle 127$, on peut penser que Np se trouve également à l'état tétravalent.

Il en est de même pour $\text{Np}_3 \text{As}_4$ où la symétrie du cation et le paramètre de maille sont les mêmes que ceux observés pour $\text{U}_3 \text{As}_4$.

Par contre les monoarséniures de Np et U se distinguent nettement l'un de l'autre, le premier ayant un paramètre de maille beaucoup plus grand que celui de UAs. En effet Np As possède un paramètre voisin de celui de Pu As, ce qui semblerait impliquer un degré d'oxydation du neptunium voisin de 3.

A partir de simples considérations de paramètres de maille nous pensons déjà apercevoir le comportement intermédiaire du neptunium se rapprochant soit de l'uranium et du thorium dans les composés riches en arsenic, soit du plutonium pour le monoarséniure.

Ce comportement a déjà été évoqué dans les chalcogénures d'actinides :

Np Y_3 (avec $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$) et $\text{Np}_3 \text{S}_5$ sont isotypes des composés correspondants de l'uranium tandis que α et γ $\text{Np}_2 \text{S}_3$, ainsi que $\text{Np}_2 \text{Se}_3$, adoptent les mêmes structures que celles des composés homologues du plutonium.

Enfin des mesures de susceptibilité magnétique effectuées sur $\text{Np}_3 \text{Se}_5$ semblent indiquer l'existence simultanée d'ions Np^{4+} et Np^{3+} . $\angle 707$

Dans les synthèses actinides-éléments du groupe Vb, mis à part les nitrures, il n'existe pas de produits de composition

3:5 ou 2:3, mais les seuls composés représentés entre les di- et les mononictures possèdent la composition 3:4.

Il semble donc qu'en présence d'un élément du groupe Vb (As) le neptunium est plus facilement tétravalent qu'en présence d'un élément du groupe VIb (Se). Cette remarque s'appuie sur le fait que l'on observe un comportement analogue dans les composés de terres rares. En effet la contraction lanthanidique enregistrée sur les paramètres de maille des mononictures et monochalcogénures de terres rares, laisse apparaître quelques composés marginaux.

Les chalcogénures de Sm, Eu et Yb présentent une divalence marquée, alors que CeN possède une maille cristalline très petite caractéristique de la présence d'ions métalliques tétravalents.

Au contraire les paramètres de maille des mononictures de Sm et Yb et des monochalcogénures de cérium ne présentent aucun écart à la contraction lanthanidique normale.

I.2 - Diantimoniures de transuraniens. /717

1.2.1 - Préparation et identification des composés.

Les diantimoniures de transuraniens à l'état polycristallin ont été préparée par réaction gaz-solide entre les hydrures des métaux envisagés (Np, Pu, Am) et un excès d'antimoine dans des tubes de quartz scellés sous vide secondaire (pression résiduelle $< 10^{-5}$ mm Hg). Des temps de chauffage d'une semaine à 700°C sont nécessaires pour obtenir des produits bien cristallisés. L'excès d'antimoine est ensuite éliminé par thermogravimétrie sous vide vers 600°C.

Les spectres de poudre des antimoniures de neptunium, plutonium et américium ainsi obtenus sont tout à fait semblables : ces trois antimoniures de transuraniens sont donc isotypes. Leur composition a été déterminée en dissociant sous vide l'antimoniure de plutonium. Ce composé se dissocie à partir de 800°C en formant directement le monoantimoniure identifié par diffraction de rayons X. La perte de poids enregistrée au cours de cette transformation montre que la composition de l'antimoniure supérieur de plutonium est voisine de $\text{Pu Sb}_{1.9}$.

Des monocristaux de diantimoniure de plutonium ont été obtenus par dissolution de plutonium métallique dans un excès d'antimoine (concentration de plutonium 5 at. %). Le mélange plutonium-antimoine est disposé dans un creuset d'alumine préalablement chauffé sous vide, qui est lui-même placé dans un tube de quartz que l'on scelle avec une pression intérieure de l'ordre d'un tiers d'atmosphère d'argon.

L'ensemble est chauffé à 1100°C, maintenu à cette température pendant une heure puis refroidi jusqu'à l'ambiante à la vitesse de 0,5°C par minute. Les monocristaux ainsi formés se présentent sous la forme de plaques très fines collées les unes aux autres

par l'antimoine en excès. Des essais d'extraction de l'antimoine en excès par le mercure se sont révélés inefficaces et cet excès a dû être éliminé par volatilisation sous vide à 560°C.

Un monocristal broyé présente un spectre de poudre identique à celui de Pu Sb_2 préparé à l'état polycristallin. L'étude cristallographique des monocristaux de Pu Sb_2 a été effectuée à l'aide d'une chambre de Weissenberg-Stoe.

- Remarques -

Le système Np-Sb présente, lorsque nous opérons à plus basse température, une autre phase probablement plus riche en élément du groupe V ou une phase allotropique de Np Sb_2 .

En effet, la réaction solide-gaz envisagée ci-dessus, effectuée à 580°C, conduit à la formation d'un composé que nous nommons $\text{Np Sb}_{2+\xi}$. Celui-ci se décompose sous vide à une température très voisine ou égale à celle de sublimation de l'antimoine, ce qui nous empêche de connaître la composition exacte de cette phase.

Contrairement à l'arsenic qui se dépose en totalité dans la partie froide de l'ampoule de réaction, l'antimoine contamine toujours la poudre obtenue, même si la majeure partie a migré vers la zone la plus froide.

En éliminant le plus soigneusement possible l'antimoine on arrive à une composition maximum (erronée par excès) correspondant à $\text{Np Sb}_{2,5}$.

Le diffractogramme de ce composé comporte beaucoup de raies (tableau XI) et leur disposition laisse supposer une maille de très basse symétrie.

De même pour le système Am Sb on observe à 580°C un composé de formule $\text{Am Sb}_{2+\xi}$, dont le diffractogramme de rayons X (tableau XII) ne présente aucune analogie avec celui de $\text{Np Sb}_{2+\xi}$. (Tableaux XI et XII).

2 θ	d	I obs
22,25	3,996	f
26,24	3,396	f
28,76	3,103	f
29,98	2,981	M
31,38	2,851	f
32,70	2,739	TF
33,11	2,705	M
34,00	2,627	tf
34,68	2,587	tf
36,01	2,494	f
37,18	2,418	M
37,82	2,379	tf
38,56	2,335	f
39,16	2,300	M
42,12	2,145	tf
43,83	2,065	M
45,00	2,014	f
46,00	1,9730	tf
46,96	1,9349	tf
48,26	1,8857	f
50,12	1,8198	M
51,69	1,7681	tf
53,16	1,7230	tf
55,00	1,6693	f
56,42	1,6308	f
58,18	1,5855	M
58,69	1,5729	f
60,20	1,5371	f
61,03	1,5180	tf
62,60	1,4839	tf
64,11	1,4525	tf
64,66	1,4414	f
65,70	1,4212	f
68,48	1,3699	TF
70,14	1,3416	M
72,59	1,3022	f
73,56	1,2876	M
75,41	1,2604	f
76,12	1,2504	f

Tableau XI

Diffractogramme de rayons X de $\text{Nb Sb}_{2+\varepsilon}$ (560°C)

2 θ	d obs	I obs
22,78	3,904	mF
30,96	2,888	f
33,80	2,667	m
35,22	2,548	FF
35,64	2,519	mF
36,22	2,480	mF
37,90	2,374	f
42,06	2,148	mF
43,38	2,086	mF
53,40	1,7157	f
56,16	1,6377	m
58,44	1,5792	f
60,82	1,5229	m
63,74	1,4600	m
70,02	1,3437	f
72,30	1,3068	m
74,26	1,2771	ff

Tableau XII

Diffractogramme R X de Am Sb_{2+ ϵ} '(580°C)

I.2.2 - Structures cristallines.

Les clichés de Weissenberg effectués sur les monocristaux de Pu Sb_2 révèlent l'existence des périodes $4.4 \text{ \AA}$, $4.2 \text{ \AA}$ et $17,6 \text{ \AA}$, mais dans le spectre de poudre, seules des raies d'indices $h \ 0 \ l$ s'indexent convenablement dans ce système orthorhombique. L'indexation de toutes les raies du spectre de poudre nécessite de multiplier les deux premières périodes par $\sqrt{2}$ (fig. 14). Nous obtenons ainsi pour Pu Sb_2 les paramètres de maille :

$$a = 6,19 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad b = 6,05 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad c = 17,58 \pm 0,04 \text{ \AA}$$

Pour les diantimoniures de neptunium et d'américium, les paramètres de maille sont respectivement :

$$a = 6,17 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad b = 6,04 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad c = 17,49 \pm 0,04 \text{ \AA}$$

et $a = 6,18 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad b = 6,05 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad c = 17,59 \pm 0,05 \text{ \AA}$
pour Np Sb_2
pour Am Sb_2

Ces paramètres ont été obtenus à l'aide du programme d'affinement préparé par Tournarie [587]. A titre d'exemple, le spectre de poudre de Pu Sb_2 est présenté dans le tableau XIII.

Les valeurs des paramètres de maille des diantimoniures de transuraniens sont du même ordre de grandeur que celles des diantimoniures de terres rares qui ont pu être préparés du lanthane au samarium, dans des conditions normales de pression, par Wang et Steinfink [367], (les paramètres de Sm Sb_2 sont : $a = 6,171 \text{ \AA}$, $b = 6,051 \text{ \AA}$, $c = 17,89 \text{ \AA}$).

Les principales caractéristiques cristallographiques de la structure La Sb_2 sont les suivantes : (ex. Sm Sb_2)

- La maille orthorhombique et de groupe d'espace Cm ca (D_{2h}^{18}) contient 8 formules Sm Sb_2 .

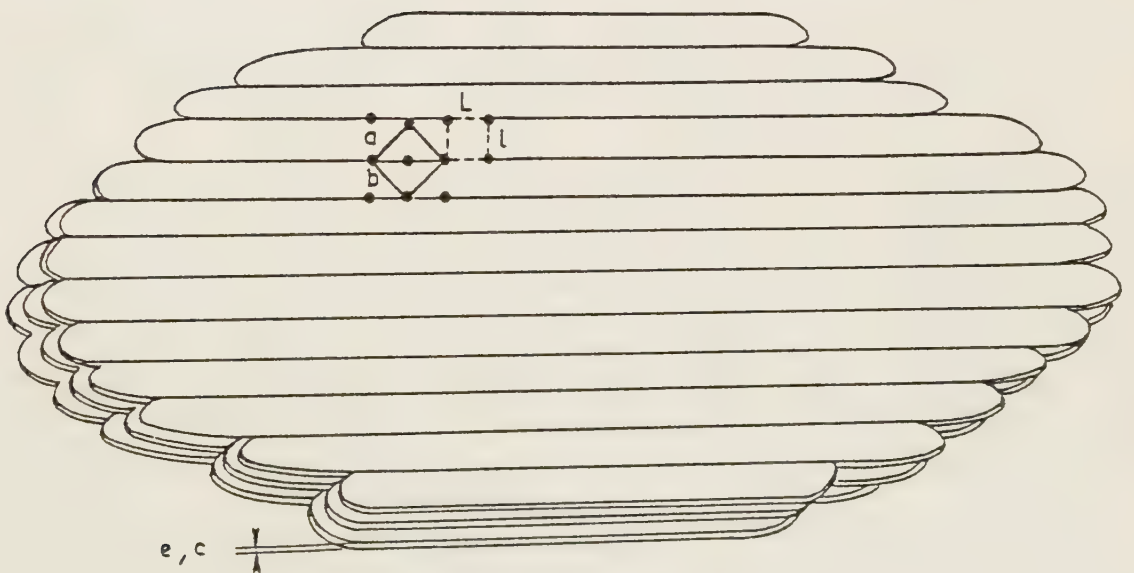
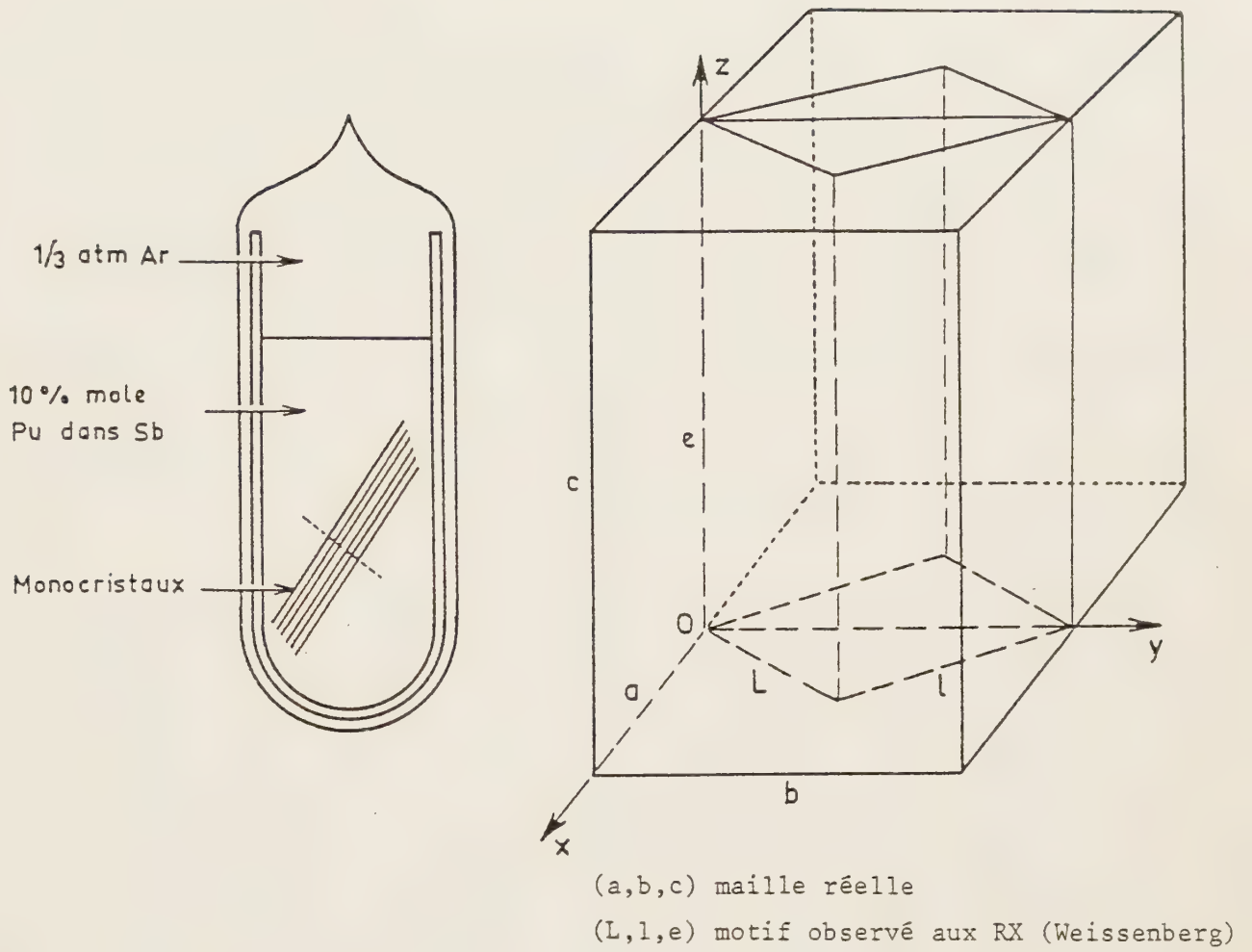


FIGURE 14 : Monocristaux PuSb_2

2 θ obs	2 θ calc	h k l	I obs	I calc
20,35	20,34	004	ff	26
21,14	21,19	111	tf	17
22,91	22,95	112	m	95
25,00	25,63	113	f	69
28,95	(28,99) 28,89	114 200	m	(3) 64
30,60	(30,54) 30,67	006 202	F	(118) 127
33,34	33,36	023	F	315
35,57	35,52	204	mF	163
37,08	37,09	116	m	106
41,10	41,10	008	tf	14
42,12	42,12	221	mF	174
44,69	44,69	223	m	56
49,53	49,50	225	tf	26
56,12	56,14	227	m	74
56,64	56,68	316	f	32
59,90	59,82	400	f	35
60,57	60,60	2 0 10	tf	16
61,24	61,30	040	f	31
68,64	68,63	406	f	23
70,17	(70,08) 70,22	242 423	m	(22) 73
72,77	72,87	244	f	40

Tableau XIII

Spectre de poudre de Pu Sb₂

$a = 6,19 \pm 0,01 \text{ \AA}$
 $b = 6,05 \pm 0,01 \text{ \AA}$
 $c = 17,58 \pm 0,04 \text{ \AA}$

Cmca
 Z = 8

- Toutes les positions atomiques s'obtiennent à partir des opérations :

$(0, 0, 0; 1/2 \ 1/2 \ 0) +$
 Sm en 4 (f) $0, y, z; 0, \bar{y}, \bar{z}; \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2} - z; \frac{1}{2}, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$
 avec $y = 0,3653$ et $z = 0,3902$

Sb_(I) en 4 (f) $0, y', z'; 0, \bar{y}', \bar{z}'; \frac{1}{2}, y', \frac{1}{2} - z'; \frac{1}{2}, \bar{y}', \frac{1}{2} + z'$
 avec $y' = 0,8686$ et $z' = 0,4360$

Sm_(II) en 4 (e) $1/4, y'', 1/4; 3/4, \bar{y}'', 3/4; \frac{3}{4}, y'', 1/4; 1/4, \bar{y}'', 3/4$
 avec $y'' = 0,1222$

- On relève les conditions d'extinctions suivantes :

$$hkl : h + k = 2n, h \ 0 \ 1 : 1 = 2 \ n \text{ et } hk0 : h = 2 \ n$$

- Nous avons calculé les valeurs des distances interatomiques (en Å) :

Sm - Sm	4,253	Sm - 2 Sb(II)	3,327
Sm - 2 Sb (I)	3,192	Sb (I) - Sb (I)	2,788
Sm - Sb (I)	3,154	Sb (I) - 2 Sb (II)	3,976
Sm - Sb (I)	3,149	Sb (I) - 2 Sb (II)	3,959
Sm - Sb (I)	3,417	Sb (II) - 2 Sb (II)	3,086
Sm - 2 Sb (II)	3,330	Sb (II) - 2 Sb (II)	3,026

Une description plus détaillée de cette structure a été effectuée dans le chapitre consacré aux "structures des dipnictures et dichalcogénures de terres rares et d'actinides".

Les diantimoniures de terres rares et de transuraniens sont donc vraisemblablement isostructuraux. Les intensités des raies de diffraction de Pu Sb₂ calculées à l'aide du programme de Meriel, Roche et Rabot [59] en adoptant les coordonnées atomiques de Sm Sb₂ [36] s'accordent raisonnablement avec les intensités observées visuellement (tableau XIII), ce qui confirme l'identité des deux structures. Les spectres de poudre de La Sb₂ et des diantimoniures de transuraniens diffèrent dans la mesure où la raie intense d'indices 202 et 006 de Pu Sb₂ : $2\theta = 30^{\circ},60$ par exemple se dédouble en deux raies d'intensités moyennes dans le spectre

de La Sb_2 correspondant à $2\theta = 29^\circ,12$ (indices 006) et $2\theta = 30^\circ,06$ (indices 202). Une caractéristique marquante de la structure de type La Sb_2 est l'existence de paires d'atomes d'antimoine séparés par des distances courtes : de $2,79 \text{ \AA}$ dans Sm Sb_2 et $2,74 - 2,76 - 2,76 \text{ \AA}$ dans Np Sb_2 , Pu Sb_2 et Am Sb_2 (calculées à partir des positions atomiques de Sm Sb_2). Ces distances Sb - Sb sont même inférieures à celles que l'on rencontre dans l'antimoine élémentaire ($2,84 \text{ \AA}$).

I.2.3 - Discussion du domaine d'existence de la structure de type La Sb_2 .

Des diantimoniures ayant la structure de La Sb_2 ont pu être préparés dans des conditions normales de pression du lanthane au samarium pour les terres rares, et du neptunium à l'américium pour les transuraniens.

Par contre les diantimoniures d'uranium et de thorium où les cations sont tétravalents [72, 127] présentent la structure anti- $\text{Fe}_2 \text{As}$. L'existence de la structure de type La Sb_2 paraît donc impliquer des cations trivalents.

Wang et Steinfink [367] considèrent que le domaine d'existence de la structure de type La Sb_2 est limité par les distances les plus courtes Sb-Sb, qui auraient pour valeur minimale celle que l'on rencontre dans Sm Sb_2 , soit $2,79 \text{ \AA}$.

En fait, par synthèse de Gd Sb_2 et Tb Sb_2 sous haute pression, Eatough et Hall [377] ont montré que dans ces composés qui cristallisent également dans la structure de type La Sb_2 , les distances les plus courtes Sb-Sb pouvaient être inférieures à $2,79 \text{ \AA}$ (respectivement $2,77 \text{ \AA}$ pour Gd Sb_2 et $2,755 \text{ \AA}$ pour Tb Sb_2). De même dans les diantimoniures de transuraniens que nous avons préparés dans des conditions normales de pression, les distances les plus courtes Sb-Sb, calculées à partir des coordonnées atomiques de Sm Sb_2 , sont inférieures à $2,79 \text{ \AA}$.

D'après la courbe de Eatough et Hall représentant la variation des plus courtes distances Sb-Sb en fonction du rayon ionique de la terre rare, on peut obtenir par extrapolation une valeur d'environ 2,77 Å qui serait la plus courte distance Sb-Sb dans Gd Sb₂ hypothétique préparé dans des conditions normales de pression.

Cette valeur étant supérieure à celle que l'on obtient pour les transuraniens, il ressort que ce n'est pas un contact Sb-Sb minimum qui empêche la formation de Gd Sb₂.

On peut donc envisager que l'existence de la structure de type La Sb₂ est liée à la participation des orbitales f aux liaisons, ce qui rejoint les hypothèses de Gscheider concernant la participation des orbitales 4 f dans de nombreux composés formés par les éléments de la première moitié de la série des terres rares [73, 74].

A partir du gadolinium la participation des orbitales 4 f deviendrait trop faible pour que Gd Sb₂ isotype de La Sb₂ puisse se former. Dans la mesure où l'application de la pression accroît la participation des orbitales 4 f aux liaisons [73], la synthèse de Gd Sb₂ sous pression semble bien montrer la nécessité d'une participation des orbitales f pour former la structure de type La Sb₂, ce qui avait été suggéré par Eatough et Hall [37] conjointement à un effet stérique.

L'obtention des diantimoniures de transuraniens de structure La Sb₂, dans des conditions normales de pression renforce l'hypothèse d'une participation des orbitales f aux liaisons dans cette structure : en effet les orbitales 5 f sont plus externes et spatialement plus étendues [8, 75] que les orbitales 4 f, ce qui favorise leurs possibilités de participation à la liaison chimique, du moins dans la première moitié de la série des actinides; le caractère 5 f des liaisons peut donc être suffisamment

important dans le neptunium, le plutonium et même l'américium pour que leurs diantimoniures puissent se former alors qu'à partir du gadolinium, dans la série des terres rares les diantimoniures ne se forment pas dans les mêmes conditions de préparation.

La participation des orbitales 5 f aux liaisons dans les diantimoniures de transuraniens, c'est à dire une certaine délocalisation des électrons 5 f, transparait dans les variations des volumes molaires de ces composés en fonction du numéro atomique dans la série des actinides.

I.3 - Monopnictures de transuraniens.

Du thorium jusqu'à l'américium les diantimoniures sont connus et se répartissent en deux groupes distincts cristallographiquement

U Sb₂ et Th Sb₂ de structure anti-Fe₂ As

Np Sb₂, Pu Sb₂ et Am Sb₂ de structure La Sb₂.

Le neptunium semble donc, dans les antimoniures, adopter les caractéristiques des éléments du groupe du plutonium.

Il convient alors de vérifier cette attitude dans le système Np-P que l'on comparera avec les systèmes (Th, U) - P, Np - As et Pu-P.

Pour les systèmes actinides-phosphore, seul le système U-P comporte de nombreux composés (α U P₂, β U P₂, U₃ P₄, U P) alors qu'on ne connaît pas de diphosphure de thorium.

Même en opérant sous une forte pression de phosphore chauffé à 700°C et en effectuant une trempe, on obtient toujours : Th₃ P₄, Np₃ P₄, Pu P, Am P et Cm P.

L'existence des deux formes allotropiques α et β U P₂ pourrait être due à un encombrement stérique moindre des cations dans ces phases par rapport aux autres diphosphures hypothétiques.

Cependant malgré l'existence de composés de terres rares de structure de type La P₂ et Ce P₂ des essais de synthèses de tels composés de plutonium et d'américium n'ont conduit qu'à Pu P et Am P.

De même en présence d'arsenic, les terres rares forment des diarséniures du lanthane jusqu'au néodyme, alors que américium et curium ne forment que Am As et Cm As.

Par contre, après un chauffage prolongé, un mélange Pu As + As conduit à un nouveau composé de structure de basse symétrie. Son diffractogramme de rayons X figure au tableau XIV. Ce composé de formule $\text{PuAs}_{1,9}$ se décompose sous vide à 520°C pour donner Pu As.

Cette décomposition directe, comme celle des diantimoniures, reflète la stabilité des monopnictures et surtout l'inexistence ou l'instabilité des composés intermédiaires, contrairement à la décomposition des chalcogénures supérieurs qui conduit aux composés de structure Th_3P_4 (les plus stables thermiquement).

Tous les monopnictures d'actinides et de terres rares (sauf EuX) présentent la structure NaCl.

I.3.1 - Préparation et étude cristallographique.

I.3.1.1 - Nitrures de curium et d'américium [767]

Nous avons utilisé les hydrures de curium et d'américium, et de l'azote de haute pureté. Après avoir obtenu un vide secondaire l'azote a été introduit dans la rampe à vide jusqu'à une pression de 600 mm de mercure. L'ampoule de pyrex, servant pour la réaction solide-gaz, possède un volume intérieur suffisamment important de façon à conserver un excès d'azote pendant tout le chauffage. De plus la pression utilisée (600 mm Hg) permet encore de sceller facilement l'ampoule.

Un chauffage vers 550°C pendant 5 jours est suffisant pour obtenir des composés purs et bien cristallisés.

Les diffractogrammes RX révèlent que ces deux mononitrures sont de symétrie cubique de type Na Cl et présentent chacun une phase unique.

2 θ	d obs	I obs
21,38	4,156	M
23,39	3,805	M
24,08	3,696	tf
24,92	3,573	f
25,97	3,432	tf
27,39	3,257	tf
28,77	3,104	tf
29,15	3,064	tf
31,51	2,847	M
32,40	2,763	)
		(
32,73	2,737	)
33,28	2,692	M
35,03	2,561	M
35,72	2,514	f
36,18	2,483	TF
37,56	2,3946	f
38,35	2,3476	M
39,49	2,2824	tf
40,51	2,2273	tf
41,02	2,2002	tf
43,33	2,1346	tf
43,61	2,0758	tf
44,29	2,0455	tf
45,97	1,9738	M
47,28	1,9225	f
47,87	1,9005	f
48,69	1,8704	M
50,53	1,8059	f
52,10	1,7554	tf
53,38	1,7163	)
		(
53,89	1,7015	)
56,54	1,6276	f
58,85	1,5689	f
59,56	1,5521	tf
60,81	1,5234	M
65,00	1,4348	tf
65,64	1,4223	tf
66,66	1,4030	tf
67,42	1,3890	f
69,35	1,3552	tf
74,92	1,2675	f
76,42	1,2463	f
77,21	1,2356	M
80,32	1,1953	M

Tableau XIV

Diffractogramme RX de Pu As_{1,9}

Les paramètres de maille sont respectivement :

$$a = 4,995 \pm 0,002 \text{ \AA} \text{ pour Am N}$$

$$a = 5,041 \pm 0,002 \text{ \AA} \text{ pour Cm N}$$

Ces résultats sont pour l'américium en bon accord avec les valeurs de 5,000 et 5,001 Å publiées par Akimoto [77]. Pour le mononitruure de curium 248, Stevenson annonçait un paramètre plus faible, égal à 5,027 Å [78]. Cet écart peut s'interpréter par l'auto-irradiation plus intense du ^{244}Cm . ($T_{\text{Cm}_{244}} \simeq 18$ ans et $T_{\text{Cm}_{248}} \simeq 5.10^5$ années).

I.3.1.2 - Phosphures d'américium et de curium [767]

La synthèse des monophosphures a été réalisée également en tubes de quartz scellés sous vide par action du phosphore rouge sur les hydrures à 500°C. Am P a pu ainsi être obtenu monophasé. Son paramètre de maille mesuré 3 jours après la préparation est :

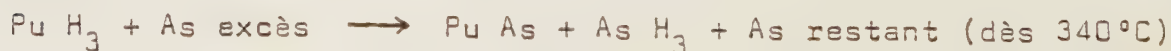
$$a = 5,7114 \pm 0,0003 \text{ \AA}$$

Son spectre de poudre figure dans le tableau XV.

Bien que la préparation du monophosphure de Cm ait été tentée dans des conditions identiques, le diffractogramme de rayons X du produit formé révèle la présence d'un mélange Cm H_{2+x} , Cm_2O_3 et Cm P, conduisant à une estimation du paramètre de maille de Cm P de 5,725 Å.

I.3.1.3 - Arséniures des éléments transuraniens Pu, Am et Cm.

Pu As s'obtient facilement à partir de l'hydruure de plutonium suivant la réaction solide-gaz.



! h k l !	! 2 θ obs. !	! 2 θ calc. !	! I obs !	! I calc. !
! 111 !	! 27,05 !	! 27,02 !	! TF !	! 57,9 !
! 200 !	! 31,35 !	! 31,30 !	! TF !	! 51,8 !
! 220 !	! 44,90 !	! 44,87 !	! F !	! 38,8 !
! 311 !	! 52,18 !	! 53,17 !	! MF !	! 29,2 !
! 222 !	! 55,74 !	! 55,74 !	! f !	! 13,8 !
! 400 !	! 65,32 !	! 65,34 !	! tf !	! 6,5 !
! 331 !	! 72,06 !	! 72,06 !	! f !	! 12,2 !
! 420 !	! 74,18 !	! 74,24 !	! M !	! 18,2 !
! 422 !	! 82,68 !	! 82,74 !	! f !	! 14,0 !
! 511-333 !	! 89,04 !	! 89,06 !	! f !	! 10,1 !
! 440 !	! 99,58 !	! 99,54 !	! tf !	! 5,3 !
! 531 !	! 105,98 !	! 105,07 !	! f !	! 13,0 !
! 600-442 !	! 108,14 !	! 108,15 !	! f !	! 13,1 !
! 620 !	! 117,22 !	! 117,21 !	! f !	! 11,0 !
! 533 !	! 124,56 !	! 124,52 !	! tf !	! 7,5 !
! 622 !	! 127,04 !	! 127,09 !	! f !	! 12,4 !
! 444 !	! 138,49 !	! 138,49 !	! tf !	! 5,2 !
! 711-551 !	! 149,10 !	! 149,11 !	! MF !	! 26,4 !
! 640 !	! 153,48 !	! 153,46 !	! M !	! 24,2 !

Tableau XV

Diagramme de poudre de Am P (580°C)

$$a = 5,7114 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

Un chauffage à 1100°C sous vide secondaire conduit à un composé très bien cristallisé de paramètre :

$$a = 5,8610 \pm 0,0004 \text{ \AA}$$

Cette valeur est en bon accord avec celle de Kruger ($a = 5,8586 \text{ \AA}$) [65].

Même avec un excès très important d'arsenic, seuls Am As et Cm As ont pu être obtenus. Un nouveau chauffage à 580°C d'un mélange Am As + As ne conduit à aucune phase nouvelle, contrairement au résultat obtenu pour Pu As.

La valeur du paramètre de maille de Am As est : (^{241}Am)

$$a_1 = 5,876 \pm 0,001 \text{ \AA} \text{ à } 1100^\circ\text{C} \text{ [76]}$$

corroborant celle obtenue lors d'une autre préparation à 1400°C :

$$a_2 = 5,8753 \pm 0,0002 \text{ \AA} \text{ (tableau XVI) [79]}$$

et se situant entre les 2 valeurs indiquées par Roddy [80] (^{243}Am)

$$a_3 = 5,880 \pm 0,002 \text{ \AA} \text{ à } 400^\circ\text{C}$$

$$\text{et } a_4 = 5,873 \pm 0,002 \text{ \AA} \text{ à } 1000^\circ\text{C}$$

De toute évidence les 2 groupes de valeurs a_1 et a_2 d'une part, et a_3 et a_4 d'autre part, indiquent une décroissance du paramètre de maille lorsque la température de chauffage croît.

Le manque de précision de certaines valeurs et la croissance des paramètres en fonction du temps sous l'effet de l'autoirradiation suffisent à expliquer le désaccord des valeurs a_1 et a_4 ($T_{^{241}\text{Am}} = 433 \text{ ans}$ et $T_{^{243}\text{Am}} = 7400 \text{ ans}$).

Le paramètre de maille de Cm As est :

$$a = 5,901 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

légèrement supérieur à celui de Am As (cf. nitrures et phosphures).

h k l	2 θ obs	2 θ cal	I obs	I cal
111	26,34	26,32	M	37,1
200	30,46	30,48	TF	76,8
220	43,63	43,62	F	58,5
311	51,66	51,64	M	19,6
222	54,14	54,11	M	21,3
400	63,36	63,36	tf	9,9
331	69,79	69,81	ttf	8,1
420	71,89	71,90	M	27,4
422	79,99	80,04	M	20,7
551 , 333	86,00	86,00	tf	6,7
440	95,87	95,87	tf	7,5
531	101,86	101,86	f	8,3
600 , 442	103,88	103,89	Mf	17,6
620	112,18	112,19	M	14,3
533	118,74	118,74	ttf	4,5
622	121,06	121,02	f	15,3
444	130,76	130,76	tf	5,9
711 , 551	139,12	139,13	f	13,2
640	142,23	142,24	Mf	22,6
642	158,16	158,15	M	78,1

Tableau XVI

Diffractogramme de rayons X de Am As (1400°C)

$$a = 5,8753 \pm 0,0002 \text{ \AA}$$

h k l	2 θ obs	d obs	I obs	I cal
111	26,13	3,41	m	38,7
200	30,32	2,95	FF	79,0
220	43,27	2,69	F	60,3
311	51,35	1,778	mf	20,0
222	53,76	1,704	ff	21,6
400	62,97	1,475	mf	10,2
331	69,35	1,354	f	8,5
420	71,34	1,321	m	28,3
422	79,53	1,204	mf	21,4
511	(			(5,2
	) 85,41	1,136	ff	7,0)
333	(			(1,8
440	95,18	1,043	ff	7,7
531	100,95	0,9985	ff	8,6
600	(			(3,6
	) 103,05	0,9838	f	18,0)
442	(			(14,4
620	111,56	0,9315	mf	14,4

Tableau XVII

Diffractogramme R X de Cm As

$$a = 5,901 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

1.3.1.4 - Antimoniures des éléments transuraniens.

- Np Sb₂ se décompose dès 800°C sous vide secondaire dynamique pour conduire directement au monoantimoniure de neptunium, dont la valeur du paramètre de maille ($a = 6,2480 \pm 0,0003 \text{ \AA}$ à 1020°C) concorde assez bien avec celle de Mitchell et Lam [817] ($a = 6,2485 \pm 0,0007 \text{ \AA}$).

- Tout comme Np Sb₂, Pu Sb₂ (en poudre) se décompose vers 800°C pour donner directement Pu Sb ($a = 6,2460 \pm 0,0007 \text{ \AA}$ à 820°C).

Un chauffage plus élevé et sous vide ne provoque pas de perte de poids, mais modifie le paramètre de maille ($a = 6,2399 \pm 0,0008$ à 1050°C).

Cette dernière valeur de a est en très bon accord avec celles de Lam ($6,2396 \text{ \AA}$ à 1000°C) et de Kruger ($6,2411 \text{ \AA}$, préparation par fusion à l'arc). [657]

Aucune perte de poids n'ayant été décelée, cette variation notable du paramètre a semble due à une perte très faible d'antimoine, suffisamment faible pour qu'elle ne soit pas visible sur le thermogramme.

- Am Sb s'obtient par décomposition de Am Sb₂ sous vide secondaire à 720°C. Son paramètre de maille est égal à :

$$a = 6,2369 \text{ \AA} \pm 0,0005 \text{ \AA} \quad (780^\circ\text{C})$$

voisin de celui trouvé par Mitchell et Lam : [827]

$$a = 6,2380 \text{ \AA} \pm 0,0002 \text{ \AA} \quad (1000^\circ\text{C}).$$

- La réaction Cm H_{2+x} + Sb à 950°C nous a permis d'identifier le monoantimoniure de curium de paramètre de maille égal à :

$$a = 6,2479 \text{ \AA} \pm 0,0011 \text{ \AA} \quad (\text{Tableau XVIII})$$

Nous constatons, comme dans les cas précédents, que ce paramètre est plus grand que celui de Am Sb.

h k l	2 θ obs	2 θ calc	I obs	I calc
111	-	-	-	2,0
200	28,68	28,66	FF	179,4
220	40,96	40,94	F	140,4
113	-	-	-	1,1
222	50,73	50,69	m	51,1
400	59,10	59,23	mf	24,3
331	-	-	-	0,4
420	67,09	67,06	m	67,5
422	74,55	74,45	m	50,6
333 , 115	-	-	-	0,3 + 0,1
440	88,58	88,59	f	17,2
531	-	-	-	0,4
600 , 442	95,52	95,57	mf	7,7 + 30,9
620	102,58	102,64	f	29,2
533	-	-	-	0,2
622	109,90	109,91	f	29,3
444	-	-	-	10,3
711 , 551	-	-	-	0,2 + 0,2
640	125,78	125,72	mf	34,0
642	134,86	134,86	m	79,8

Tableau XVII

Diffractogramme R X de Cm Sb (950°C)

$$a = 6,2479 \pm 0,0011 \text{ \AA}$$

I.3.1.5 - Bismuthures des éléments transuraniens. /83/

En raison des difficultés de préparation des bismuthures dues essentiellement au bismuth, nous n'avons préparé que les monobismuthures.

En effet le bismuth réagit très mal au dessous de 700°C bien que fondu. Aux températures plus élevées il attaque le silice.

La préparation de monocristaux (probablement des dibismuthures) s'est avérée concluante par simple fusion des deux réactifs à 1100°C suivie d'un très lent refroidissement.

L'attaque par le mercure libère les plaques de leur gangue de bismuth. Mais dès ce moment elles sont très facilement attaquées en surface par les moindres traces d'oxygène ou d'humidité. Leur surface étant difficilement nettoyable, leur étude aux rayons X devient très délicate.

Selon la technique des poudres cristallines, nous avons obtenu Am Bi (type Na Cl, $Z = 4$, Fm $\bar{3}m$) avec :

$$a = 6,367 \pm 0,001 \text{ \AA} \text{ (950°C). (Tableau XIX).}$$

Ce paramètre de maille est supérieur à ceux obtenus par Roddy :

$$a = 6,338 \text{ et } 6,335. \text{ (975°C; } 975 + 800^\circ\text{C) /80/}$$

Cet écart assez important peut s'interpréter avec une différence de composition, comme dans le cas de U Bi ($6,364 \leq a \leq 6,397$).

Dans les mêmes conditions nous avons obtenu le monobismuthure de neptunium qui cristallise également dans le système cubique de type Na Cl avec un paramètre de maille :

$$a = 6,673 \pm 0,001 \text{ \AA}. \text{ (Tableau XX).}$$

h k l	θ obs	θ calc	I obs	I calc
111				1,7
200	14,11	14,18	FF	186,1
220	20,18	20,19	FF	146,5
311				1,0
222	24,97	24,95	m	53,5
400	29,08	29,12	f	25,5
331				0,4
420	32,93	32,92	F	70,8
422	36,52	36,52	F	52,9
511-333				0,4 ^{(0,3})+0,1
440	43,33	43,35	f	17,7
531				0,4
442-600	46,73	46,70	m	39,3 ^{(31,4})+7,9
620	50,12	50,08	f	29,2
533				0,2
622	53,65	53,52	f	28,7
444				9,8
711-551				0,4 ^{(0,2})+0,2
640	60,87	60,89	F	31,8
642	65,06	65,02	F	71,7

Tableau XIX

Diffractogramme R X de Am Bi

$$a = 6,367 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

h k l	θ obs	θ calc	I obs	I calc
111	-		-	1,2
200	14,03	14,03	FF	182,1
220	20,05	20,03	FF	143,2
311	23,58	23,58	f	0,7
222	24,76	24,76	m	52,3
400	29,05	28,96	m	24,9
331	31,89	31,89	f	0,3
420	32,78	32,77	F	69,2
422	36,40	36,36	m	51,7
511-333	-		(ff)	0,2 ^(0,18) 0,06
440	43,24	43,21	f	17,3
531	-		(ff)	0,3
442-600	46,51	46,55	F	38,3 ^(30,6) 7,8
620	49,87	49,92	f	28,5
533	-		(ff)	0,1
622	53,38	53,37	m	28,0
444	-		(ff)	9,6
711-551	-		-	0,3 ^(0.14) 0.14
640	60,74	60,73	m	30,8
642	64,87	64,86	F	69,6

Tableau XX

Diffractogramme de rayons X de Np Bi (900°C)

$$a = 6,673 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

I.3.2 - Analyses.

Nous venons de voir dans l'étude des systèmes Am-As et Np-As l'influence de la température sur le paramètre de maille des monopnictures.

Cette influence est également évidente dans le cas de La As comme le montrent le tableau XXI et la figure 15. Dans la zone de température explorée (de 575 à 1200°C) le paramètre a décroît d'autant plus rapidement que la température s'élève. L'allure de la courbe $a = f(T)$ est semblable à celle obtenue pour $U_3 As_4$ à partir des valeurs de paramètres de maille données par Warren et Price [667].

Il convient alors d'essayer de doser les deux constituants de ces différents composés chauffés à des températures échelonnées, puis de faire une analyse détaillée pour savoir si ces composés sont très purs, et en particulier exempts d'impuretés susceptibles d'entraîner une variation notable de la valeur du paramètre de maille.

Les deux tableaux XXII et XXIII récapitulent les résultats obtenus. Si la spectrométrie de masse effectuée sur Am As (Am^{241} , 1100°C) nous montre que ce composé est très pur (absence presque totale de S, La, Fe, Si ...), les analyses chimiques des différents échantillons de Am As ne nous donnent pas de résultats convaincants. Même l'hypothèse de la présence d'oxygène qui conduirait à la formation de $Am_2 O_3$ dans les conditions opératoires utilisées, ne suffit pas à expliquer la variation non linéaire du pourcentage de l'américium.

Cependant nous remarquons que le pourcentage d'arsenic varie toujours dans le même sens en fonction de la température, indépendamment des variations enregistrées pour l'américium.

Composé	T(°C) de préparation	Paramètres (Å)	Réf.
La As	575	6,1646 ± 0,0003	
	800	6,1641	
	950	6,1623	
	1100	6,1616	
	1200	6,1596	
Np As	640	5,8389	[57]
	1200	5,8338	
Am As	1100	5,876 ± 0,001	[76]
	1400	5,8753 ± 0,0002	[79]

Tableau XXI

Quelques exemples traduisant l'influence de la température sur les paramètres de maille des monopictures.

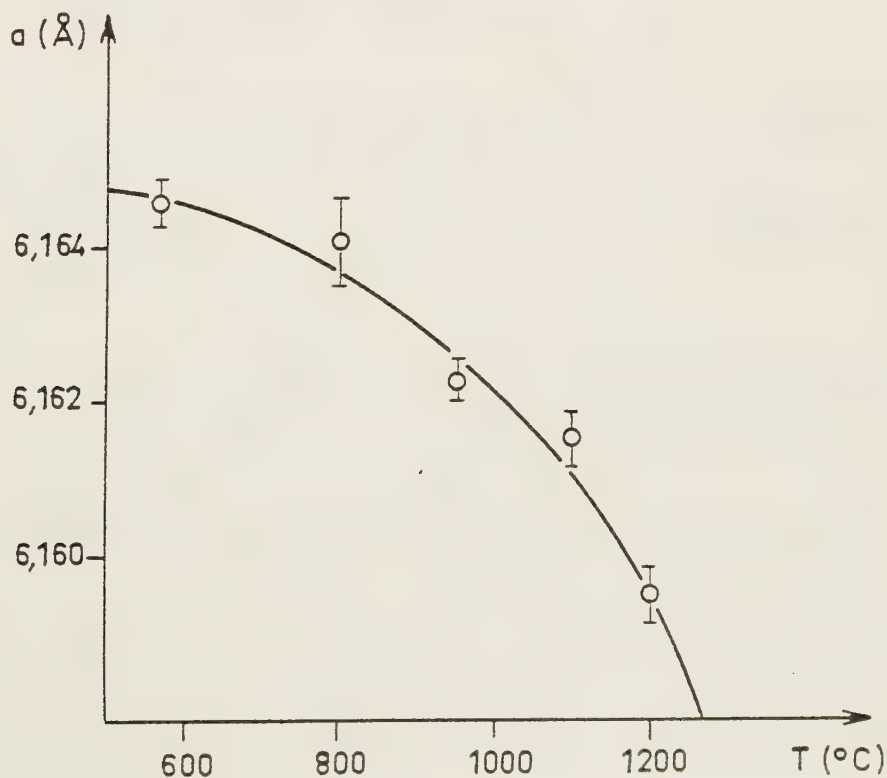


Figure 15 : Courbe $a_{\text{LaAs}} = f(T)$

Impuretés	^{241}Am As
Al	20 ppm
B	10
Ba	100
Ca	40
Cr	1
Cu	5
Fe	10
Gd	700
K	25
La	5
Mg	20
Mn	1
Ni	2
P	20
Pb	30
S	50
Si	40
Zn	3
Am^{243}	150
Np^{237}	400
U^{233}	50

Tableau XXII

Spectrométrie de masse (USA)

Chauffage 15' (°C)	% Am (en poids)	% Am théo- rique pour Am As	% As (en poids)	% As théo- rique pour Am As	Σ
350	$76,9 \pm 0,2$	76,29	$22,9 \pm 0,1$	23,71	$99,8 \pm 0,2$
850	$77,1 \pm 0,2$		$22,7 \pm 0,1$		$99,8 \pm 0,2$
1100	$75,9 \pm 0,2$		$22,4 \pm 0,1$		$98,3 \pm 0,2$
1200	$76,1 \pm 0,2$		$22,3 \pm 0,1$		$98,4 \pm 0,2$

Tableau XXIII

Analyse Am As (Karlsruhe) $\overline{847}$

De plus les pesées des différents échantillons de Am As (issus d'un même lot), avant et après le chauffage de 15 minutes, montrent aucune perte de poids aux erreurs de pesée près (5/100 mg pour une masse de 5 mg), ce qui correspond à un écart maximum à la stoechiométrie de départ égal à 0,04 pour l'arsenic.

Les pourcentages d'américium à 350 et 850°C, étant supérieurs à la valeur théorique correspondante, impliqueraient que la réaction de préparation n'a pas été totale; il resterait environ 0,9 % d'atomes métalliques non réagis. Cependant le déficit en arsenic à 350°C conduirait à la formule $\text{Am As}_{0,98}$ en tenant compte des atomes d'américium non réagis, ce qui n'est pas logique et compatible avec les résultats de la littérature compte tenu des conditions expérimentales (préparation avec un excès d'arsenic important, basse température, hydruure d'américium).

Les écarts relatifs maximum des pourcentages d'américium et d'arsenic s'élèvent à :

$$\begin{array}{lcl} 0,02 \text{ pour Am} &) & \\ 0,03 \text{ pour As} & (& \text{pour une mole de Am As} \end{array}$$

Les écarts avec les valeurs théoriques :

$$\begin{array}{lcl} \pm 0,01 \text{ pour Am} &) & \\ 0,06 \text{ pour As} & (& \text{pour une mole de Am As} \end{array}$$

restent également assez faibles.

Cependant on ne connaît pas le taux d'occupation exacte des sites de la maille correspondant à chaque position atomique.

Une récente étude sur la non-stoechiométrie dans les phases de type Na Cl concernant les arséniures de terres rares a montré que la plupart des composés avaient leurs sites anioniques et cationiques incomplètement occupés. A titre d'exemple nous pouvons citer :

Nd	0,993	As	0,974	[857]
Sm	0,982	As	0,980	
Gd	0,983	As	0,986	
Tb	0,992	As	0,963	
Hc	0,993	As	0,947	
Yb	0,964	As	0,918 ... etc ...	

A 700°C pour Sm As un domaine de solubilité de l'arsenic est observé, s'étendant de Sm 0,96 As 0,81 à Sm 0,98 As 0,98

Cette perte d'arsenic, si faible soit-elle, s'accompagne cependant des variations de paramètre de maille considérables et explique la diversité des résultats de la littérature, surtout à très haute température.

1.3.3 - Discussion.

Le tableau XXIV consigne les valeurs des paramètres de maille de tous les monopnictures et monochalcogénures de type Na Cl connus.

La figure 16 montre les variations en fonction des nombres atomiques des paramètres de maille des monopnictures de thorium, d'uranium et des transuraniens, ainsi que celles de leurs homologues des lanthanides à des fins de comparaison. Si ceux-ci suivent la contraction lanthanidique habituelle (sauf Ce qui présente un caractère tétravalent assez marqué dans Ce N), au contraire on assiste à une décroissance très rapide du thorium à l'uranium, puis à un redressement très net des courbes à partir du neptunium, redressement ensuite très amorti, voire même presque annulé dans le cas des antimoniures. On retrouve ce même phénomène avec les monochalcogénures d'actinides. De plus une courbe présentant une allure semblable à celle observée sur la figure 16 est obtenue pour les métaux de la première moitié de la série actinide (abscisse = nombres atomiques, ordonnée = rayons métalliques) (fig. 2).

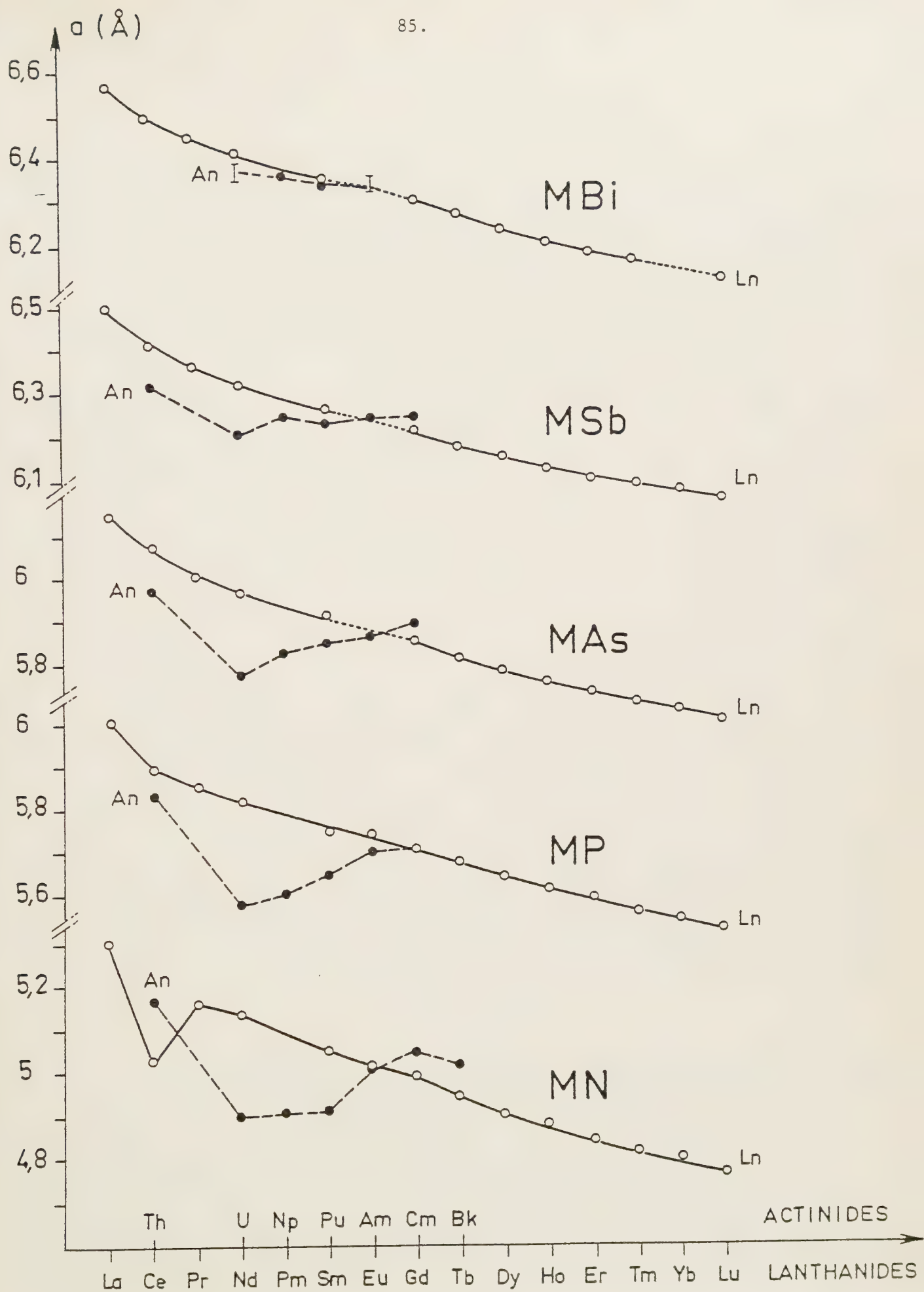


FIGURE 16 : Courbes $a = f$ (nombre atomique) (monopictures d'actinides).

On observe au contraire une contraction "actinide" généralement pour les composés très ioniques (fig. 1). L'absence de cette contraction dans les composés semimétalliques tels que les monochalcogénures et monopnictures semblerait indiquer soit une modification du type de liaison, soit une variation de la valence de l'élément transuranien, ou une combinaison des deux à la fois.

Jusqu'ici on imputait cette perturbation, le long d'une même courbe, aux "états de valence" des éléments 5 f; pour cela on supposait que si U et Pu restaient respectivement tétravalent et trivalent, le neptunium essentiellement trivalent dans ces composés pouvait convenir une fraction d'ions 4 + et que l'américium également trivalent pouvait contenir une fraction d'ions 2 +.

	N	F	As	Sb	Bi	S	Se	Te
Th	5,16	5,84	5,97	6,31	-	5,671	5,863	-
U	4,889	5,589	5,778	6,19	6,26	5,485	5,74	6,15
Np	4,898	5,61	5,839	6,248	6,373	5,532	5,80	6,192
Pu	4,905	5,663	5,858	6,239	6,350	5,541	5,79	6,183
Am	4,995	5,711	5,875	6,244	6,367	5,592	5,82	-
Cm	5,041	5,725	5,901	6,248				

Tableau XXIV

Paramètres de maille ($\text{\AA}$) des monopnictures et monochalcogénures d'actinides 837

Les valeurs obtenues pour les pnictures de curium dans lesquelles le métal est vraisemblablement trivalent ne sont pas en accord avec cette hypothèse. En effet celle-ci conduirait à trouver des valeurs de paramètres de maille plus petites pour les composés du curium que pour ceux de l'américium.

Pour rendre compte de l'évolution des paramètres de maille dans les monopnictures on doit, semble-t-il, s'orienter vers une interprétation déduite des résultats connus sur les métaux. L'analogie entre les comportements des métaux purs et des monopnictures suggère que les variations de paramètres de maille peuvent être dues à une variation de la délocalisation des électrons 5 f. Le minimum observé avec l'uranium doit correspondre au maximum de délocalisation des électrons 5 f. Celle-ci conduit à une décroissance de l'effet d'écran de la couche 5 f et, par conséquent, à une décroissance de la valeur du paramètre de maille.

La synthèse et l'étude cristallographique des monopnictures de curium a permis de montrer que l'augmentation de paramètres de maille déjà observée de Am N à Cm N était un phénomène général puisqu'on le rencontre également pour les arséniures, phosphures et antimoniures. Cette étude a permis de confirmer l'analogie entre les métaux et les composés semimétalliques d'actinides et montre que l'on peut proposer une interprétation homogène des variations de paramètre de maille des composés d'actinides basée sur une délocalisation variable des électrons 5 f.

La variation de cette délocalisation se manifeste particulièrement pour les mononitrures, phosphures et arséniures et à un degré moindre pour les monoantimoniures pour lesquels les électrons f seraient plus localisés. L'absence de Cm Bi et l'inexistence de Th Bi limitent toute conclusion concernant les monobismuthures.

Tous les composés d'actinides et de lanthanides de structure Na Cl forment une importante famille qui met en relief les variations de paramètres en fonction du numéro atomique et ainsi la délocalisation des électrons f.

Les changements de structures des diantimoniures d'actinides et l'inexistence de quelques diarséniures empêchent toute analyse

de ces phénomènes. Au contraire, parmi les composés de terres rares riches en élément métallique, il existe également une importante famille de structure anti-Th₃ P₄ (ou Gd₄ Bi₃) bien qu'elle ne regroupe que des antimoniures, des bismuthures et quelques arséniures.

Une nouvelle famille importante de composés isotypes serait la bien-venue pour corroborer les résultats précédents et observer l'influence de la composition et de la symétrie.

Aussi nous avons entrepris l'étude des composés de structure de type Gd₄ Bi₃. Malheureusement ce type de structure est absent des systèmes (U, Th) - X. Cependant comme l'américium présente un caractère trivalent très marqué nous avons essayé la synthèse de tels composés.

I.4 - Composés de structure $Gd_4 Bi_3$.

I.4.1 - $Am_4 Sb_3$.

La préparation a été effectuée de la façon suivante :

- Des quantités d'hydruure d'américium et d'antimoine correspondant exactement à la composition 4.3, sont chauffées à 550°C pendant une semaine en tube scellé sous vide.
- Après réaction totale de l'antimoine le produit obtenu est pastillé.
- Après une montée lente en température jusqu'à 1100°C, on effectue un chauffage à cette température pendant une heure et demie, sous vide poussé, à l'aide d'un four à induction.

Le spectre de rayons X révèle la présence de deux phases dans le produit obtenu. La première phase, de type Na Cl, a été identifiée comme Am Sb de paramètre :

$$a = 6,240 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

La seconde phase, cubique centrée, est du type anti- $Th_3 P_4$. Son spectre de poudre figure dans le tableau XXV.

Par analogie avec les antimoniures de terres rares de même structure, nous l'avons considérée comme $Am_4 Sb_3$ de paramètre : ($Gd_4 Bi_3$; $I \bar{4} 3 d Z = 4$)

$$a = 9,2392 \pm 0,0005 \text{ \AA}$$

Cette valeur de paramètre est intermédiaire entre celles de $Gd_4 Sb_3$ ($a = 9,22 \text{ \AA}$) et de $Sm_4 Sb_3$ ($a = 9,30 \text{ \AA}$) et serait donc très voisine de celle d'un composé homologue et hypothétique de l'euporium.

h k l	2 0 obs	2 0 calc	I obs	I calc
211	23,48	23,48	M	31,1
220	27,42	27,42	tf	1,4
310	30,69	30,71	TF	104,7
321	36,47	36,49	TF	104,4
420	43,90	43,92	tf	6,8
332	46,17	46,17	tf	4,4
422	48,28	48,34	F	33,9
431,510	50,45	50,45	F	25,3
521	54,44	54,47	tf	1,6
532,611	61,97	61,97	F	31,8
620	63,76	63,76	f	14,1
541	65,50	65,53	M	19,4
631	68,99	68,98	tf	11,4
444	70,67	70,68	tf	6,0
543,550,710	72,38	72,36	tf	13,8
633,552,721	75,67	75,67	tf	8,8
642	77,29	77,31	tf	5,8
651,732	82,17	82,17	tf	4,7
741,554,811	-	85,36	tf	6,2
653	-	88,55	tf	2,7
822,660	90,16	90,15	tf	10,2
743,831,750	91,74	91,74	f	13,5
752	94,93	94,93	tf	8,3
655,921,761	101,37	101,36	f	17,1
851,930,754	104,65	104,63	tf	8,9
763,932	107,92	107,94	tf	5,9
853,941,770	111,33	111,32	tf	9,9
913,950	118,32	118,33	tf	6,1
952,103,1,765	122,10	122,01	tf	12,4
855,871,774	125,89	125,84	tf	5,8
10.4.0,864	127,90	127,83	tf	2,7
10.4.2	131,99	131,98	f	15,0
954.11.1.0,873	134,14	134,15	f	16,3
11.2.1,10.5.1,963	138,74	138,77	tf	5,8
880	141,30	141,24	tf	2,0
11.3.0,970	143,81	143,86	tf	8,6
10.5.3,11.3.2,972	149,64	149,66	f	39,9
10.6.0,866	152,91	152,97	f	23,2
11.4.1,875	-	157,14	tf	4,0

Tableau XX V

Diagramme de poudre de Am_4Sb_3

$$a = 9,2392 \pm 0,0005 \text{ \AA}$$

On peut étendre cette remarque aux paramètres de maille des monopnictures. Pour l'euporium, les valeurs obtenues par extrapolation sur les courbes représentatives des variations des paramètres des monopnictures de terres rares en fonction des numéros atomiques (fig. 16), sont toujours très proches des valeurs correspondantes des monopnictures d'américium. Ceci montre que les rayons cristallins de l'américium et de l'euporium sont pratiquement les mêmes dans les composés semimétalliques de ce type pour lesquels la notion de rayon ionique perd de sa signification.

I.4.2 - Pu_4Sb_3 .

De la même façon nous avons également préparé et obtenu Pu_4Sb_3 , cependant l'impureté présente dans le diffractogramme de rayons X est trop importante (Pu Sb). Un nouveau chauffage à 1100°C pendant une heure ne modifie pas les intensités relatives des raies de diffraction des deux composés.

Cependant lors d'un essai, pour éviter tout risque d'oxydation au cours du pastillage, nous avons opéré directement à partir de billes de métal de plutonium.

Des conditions opératoires identiques à celles de la préparation de monocristaux par réaction liquide-liquide (chauffage à 1100°C pendant une ou deux heures avec montée et surtout descente en température très lente, de deux quantités stoechiométriques $4 \text{ Pu} + 3 \text{ Sb}$ dans un creuset d'alumine sous une pression d'argon de 30 mm Hg) nous conduisent à l'obtention d'un diffractogramme ne présentant qu'une très faible impureté Pu Sb (seules les raies très intenses sont visibles).

Le paramètre de maille de Pu_4Sb_3 ($a = 9,2370 \pm 0,0005 \text{ \AA}$) est légèrement inférieur à celui de Am_4Sb_3 ($a = 9,2392 \text{ \AA}$).
(tableau XXVI)

h k l	2 θ obs	2 θ calc	I obs	I calc
211	23,64	23,63	M	30,0
310	30,66	30,64	TTF	103,0
321	36,45	36,43	TF	102,5
420	43,85	43,86	f	6,8
332	46,17	46,12	f	4,4
422	48,35	48,30	MF	33,0
510,431	50,50	50,40	M	24,6
521	54,24	54,43	ff	1,6
611,532	61,97	61,95	MF	31,2
620	63,76	63,75	M	13,8
541	65,50	65,51	M	19,1
631	58,94	68,98	f	11,2
444	70,70	70,68	f	5,9
550,543,710	72,38	72,36	f	13,5
721,633,552	75,67	75,68	M	8,6
642	77,26	77,32	ff	5,7
732,651	82,13	82,19	Mf	4,6
741,554,811	85,49	85,40	ff	6,1
660,822	90,14	90,19	f	10,0
743,750,831	91,78	91,79	M	13,2
752	94,86	94,99	f	8,2
761,655,921	101,45	101,44	M	16,8
754,851,930	104,76	104,72	Mf	8,8
763,932	108,05	108,04	f	5,8
950,943	118,48	118,48	f	6,0
765,952,10.3.1	122,20	122,18	ff	12,1
774,871,855	126,01	126,03	f	5,6
10.4.2	132,20	132,20	M	14,7
954,873,11.1.0	134,46	134,40	M	15,9
963,11.2.1,10.5.4	139,07	139,05	f	5,7
880	141,54	141,55	f	2,0
970,11.3.0	144,25	144,19	f	8,4
776,972,10.5.3,11.2.3	150,08	150,08	Mf	39,2
866,10.6.0	153,40	153,45	Mf	22,9
11.4.1,875	157,28	157,28	Mf	4,0

Tableau XXVI

$$\begin{aligned} x &= \frac{1}{12} \\ (0.083) \end{aligned} \quad \begin{aligned} x &= 75 \pm 4 \\ y &= 73 \pm 3 \\ z &= 96 \pm 7 \end{aligned} \quad 10^{-3}$$

Diagramme de poudre de Pu_4Sb_3
 (Debye-Scherrer $\text{Cu K } \alpha_1, \alpha_2$)
 ($a = 9.2370 \pm 0.0005 \text{ \AA}$)

Ces deux composés sont isotypes, de structure $Gd_4 Bi_3$ ou anti $Th_3 P_4$, et ils cristallisent dans une maille différente de celle de $U_4 Sb_3$ de symétrie hexagonale.

L'existence de composés tels que $Pu_3 Sb_4$ a été émise avec un paramètre voisin de celui que nous avons obtenu pour $Pu_4 Sb_3$ ($a_{3:4} = 9,2406 \text{ \AA}$ $\overline{867}$), mais les conditions opératoires n'ont pas été données.

II - COMPOSES TERNAIRES

II.1 - Composés ternaires MXY. [71, 87]

L'étude cristallographique des composés formés entre les éléments transuraniens et les éléments VI b (S, Se, Te) de la classification périodique a révélé l'existence d'une grande diversité de compositions et de structures cristallines dans les chalcogénures [88, 93]. Par contre cette diversité est moindre dans les pnictures correspondants.

A partir du plutonium et jusqu'au curium les transuraniens ne forment généralement que des composés isotypes de ceux des terres rares. Le neptunium forme à la fois des composés isotypes de ceux des terres rares, dans lesquels il est trivalent, des composés isotypes de ceux de l'uranium où il est trivalent, et des composés intermédiaires, tels que $Np_3 S_5$, où il présenterait à la fois les valences 3 et 4.

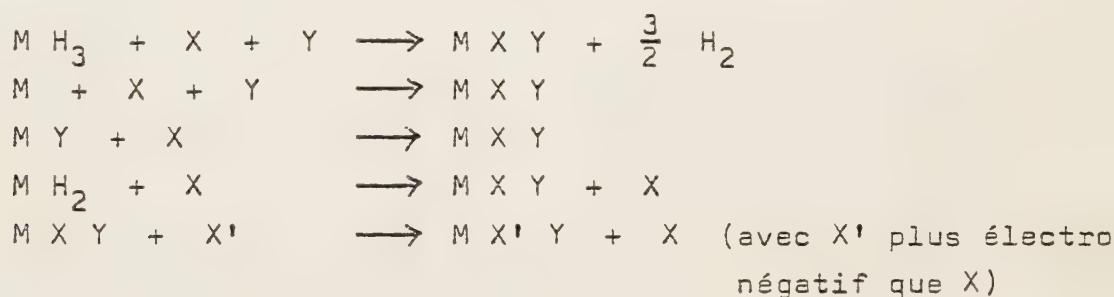
Uranium et thorium forment en particulier des pnictures MX_2 qui cristallisent tous dans la structure anti- $Fe_2 As$ (Tableau I); ils sont donc différents de leurs homologues des terres rares dont le domaine d'existence et la structure cristalline varient pour chaque élément pnictogène (Tableau II). Il est intéressant de comparer le comportement des transuraniens associés à ces anions, à celui des premiers actinides (uranium et thorium) et à celui des terres rares.

Nous décrirons la synthèse et l'étude cristallographique des composés ternaires $M X Y$ dans lesquels X représente P, As, Sb ou Bi et Y S, Se ou Te, M étant Np, Pu, Am.

Les problèmes liés aux relations entre le degré de localisation des électrons 5 f d'un actinide et les propriétés de l'élément non métal qui lui est associé dans un composé donné, nous a conduit en particulier à étudier les composés ternaires de transuraniens (Np, Pu, Am) et de terres rares (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd), M Sb Te, afin de suivre les effets d'un passage progressif du tellure à l'antimoine.

II.1.1 - Synthèse des ternaires de transuraniens.

Dans tous les cas nous procédons par réaction solide-gaz selon les mécanismes réactionnels :



Les ampoules de quartz ou de pyrex renfermant les produits de départ sont scellées sous vide dynamique secondaire, puis chauffées pendant une semaine environ vers 580°C, puis une autre semaine vers 760°C.

Le plus souvent possible nous avons utilisé le premier mode opératoire car le passage par l'hydruure de transuranien nous conduit à chaque fois à l'obtention d'une poudre très fine et très homogène.

Le deuxième mode opératoire utilisant le métal directement présente l'intérêt d'éviter la formation d'hydrogène dont la pression devient considérable à haute température. On peut alors utiliser des ampoules de quartz plus petites et bien plus maniables.

Les autres réactions, évitées le plus souvent possible par crainte d'une éventuelle contamination en oxydes ou autres impuretés lors des manipulations successives, recyclent des composés souvent obtenus en grande quantité.

Les temps de chauffage varient d'un composé à un autre. Dans le cas des arséniures, la réaction est achevée dès la fin de la première semaine. Pour les phosphorures, bien que la pression du phosphore soit supérieure à celle de l'arsenic à même température, la réaction demande un temps de chauffage plus long et des températures plus élevées. Enfin des rebroyages sont nécessaires pour obtenir certains antimoniures et bismuthures.

Ensuite, après le dernier chauffage, les ampoules sont brisées, la poudre formée recueillie, et s'il existe un dépôt final dans l'extrémité froide de l'ampoule celui-ci est pesé et analysé aux rayons X également.

II.1.2 - Etude structurale et existence des ternaires transuraniens.

L'ensemble des raies de diffraction des rayons X des composés obtenus, de formule $M X Y$, s'indexe dans une maille quadratique du type anti- $Fe_2 As$. Toutefois une légère déformation de cette maille n'est pas à rejeter dans les cas de $Np P S$ et $Pu Sb Se$.

Les tableaux XXVII a, b, c... t (donnés en partie annexe) consignent, pour chacun des composés obtenus, les 2 θ observés et calculés et les intensités observées.

Nous avons également rassemblé les paramètres de maille dans le tableau XXVIII.

L'examen des diffractogrammes X montre que tous ces composés sont isostructuraux et appartiennent au groupe d'espace $P 4/nmm$

	S				Se				Te			
	a (Å)	c (Å)	T°C	x _X	a (Å)	c (Å)	T°C	x _X	a (Å)	c (Å)	T°C	x _X
P	3,807	8,038	760	~ 0	3,945	8,366	760	~ 0	4,265	9,067	580	~ 0
									4,274	9,091	760	x
As	3,883	8,344	600	~ 0	3,972	8,584	600	~ 0	4,230	8,982	600	~ 0
Np												
Sb					4,169	8,869	760	~ 0	4,330	9,185	760	~ 0
Bi									4,413	9,249	760	0,27
P					4,068	8,415	580	x	4,289	9,098	580	x
					4,069	8,412	700	x	4,277	9,073	760	x
As	3,889	8,508	750	~ 0	4,002	8,686	760	0,19	4,266	9,067	580	0,17
Pu					4,004	8,671	760	x	4,268	9,064	580	x
									4,263	9,070	600	0,17
									4,256	9,064	760	0,27
Sb					4,161	8,834	760	0,27	4,328	9,191	760	0,34
Bi									4,403	9,288	760	0,27

Tableau XXVII

Paramètres de maille, températures de préparation et compositions des composés ternaires MX_IY (M = Np, Pu).

(ou D_4^7h) comme β Th As₂, Th Sb₂, Th Bi₂, U X₂ (X = P, As, Sb, Bi) et Np As₂ (Z = 2).

Leurs positions atomiques sont :

$$\begin{array}{lll} 2 (X, Y) \text{ en (a)} & : & 0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \\ 2 (X, Y) \text{ en (c)} & : & 0, \frac{1}{2}, x; \frac{1}{2}, 0, \bar{x} \\ 2 M \text{ en (c')} & : & 0, \frac{1}{2}, y; \frac{1}{2}, 0, \bar{y} \end{array}$$

Il n'existe qu'une seule condition d'extinction systématique :
 $h + k \neq 2n$ pour $hk0$

L'environnement de chaque atome est le même que celui rencontré dans le cas de Np As₂. Chaque atome de neptunium est entouré par 9 atomes d'arsenic dont 8 forment un antiprisme, tandis que chaque atome As I et As II est respectivement en contact avec 4 et 5 atomes de Np. Donc nous avons là deux sites bien distincts cristallographiquement. Le problème est de savoir quelle va être la disposition relative des éléments chalcogènes et pnictogènes dans la maille.

Logiquement l'anion le plus petit devrait se trouver en position (a) avec une coordinence 4, c'est à dire occuper les sites formant la base de la maille car les distances entre anions y sont relativement courtes (2,80 Å pour Np As₂).

Afin d'essayer de vérifier cette hypothèse nous avons effectué dans quelques cas un diffractogramme de rayons X au goniomètre. La poudre finement broyée est étalée sur une plaque de verre, puis fixée à l'aide d'un vernis. Les intensités des raies de diffraction sont mesurées par planimétrie.

Dans le cas de Np As Te nous les avons calculées dans les deux cas extrêmes :

- Le plan de base de la maille (010) n'est occupé que par des atomes d'arsenic.

- Ce plan ne contient que des atomes de tellure.

Les facteurs de véracité ($R = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}|}{I_{\text{obs}}}$) obtenus sont respectivement :

$R = 0,14$ lorsque les atomes d'arsenic occupent les sites (a) de la maille

$R = 0,38$ lorsque les atomes d'arsenic sont en position (c)

L'accord entre intensités observées et calculées est meilleur dans le premier cas.

Dans le cas de Np As S les résultats des calculs des intensités des raies de diffraction effectués en plaçant successivement les atomes d'arsenic, puis les atomes de soufre dans le plan de base de la maille sont voisins, mais favorisent plutôt l'hypothèse de sites (a) occupés par les atomes d'arsenic.

De plus l'étude des intensités des raies de diffraction de La Te_{1,8} a mis en évidence que les lacunes se trouvent en position (a) $\angle 947$. Or lorsque nos composés ne sont pas stoechiométriques ils présentent un déficit en élément pnictogène et jamais en élément chalcogène, ce qui corrobore nos résultats précédents.

De plus la mesure de la conductivité électrique effectuée sur des monocristaux de U As S, U As Se et U As Te ($\rho \perp (010) = \text{Cte}$) semble impliquer la présence des atomes d'arsenic dans le plan (010) de la maille. $\angle 957$

En examinant le tableau XXVII nous relevons l'absence de quelques composés, et en particulier ceux qui seraient formés à partir d'un pnictogène volumineux et d'un élément chalcogène petit.

De plus la facilité de préparation de ces composés intervient dans le même sens que ci-dessus : si Pu As (S, Se ou Te) se forment très facilement, Pu Sb Te exige déjà des conditions opératoires plus délicates et la synthèse de Pu Sb Se nécessite plusieurs rebroyages et chauffages successifs.

Cependant la répartition des différents anions dans la maille n'est pas responsable de l'absence du composé hypothétique "Pu P S", alors que Np P S existe. La présence de ce dernier composé est d'autant plus remarquable que nous connaissons Pu S_{1,8} alors que Np S₂ (ou 2-ε) n'a jamais pu être obtenu, pas plus que les diphosphorures correspondants.

La différence de volume des anions P et S ne peut à elle seule être responsable de l'absence du composé hypothétique Pu P S et le rayon cristallin du cation transuranien peut aussi fortement influencer le domaine d'existence des ternaires de structure anti-Fe₂ As.

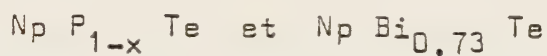
Cependant un autre facteur intervient lorsque nous comparons les composés ternaires de neptunium avec leurs homologues du plutonium; en effet dans les premiers la composition de départ est très souvent respectée, c'est à dire les composés obtenus sont stoechiométriques, tandis que pour les composés de plutonium seul Pu As S ne présente pas de déficit anionique visible lors de sa synthèse. Dans le tableau XXVIII nous avons rassemblé les compositions obtenues pour ces composés :

Pu As _{0,81}	Se	(760°C)
Pu As _{0,83}	Te	(580°C)
Pu As _{0,73}	Te	(760°C)
Pu Sb _{0,73}	Se	(760°C)
Pu Sb _{0,66}	Te	"
Pu Bi _{0,73}	Te	"
Pu P _{1-x}	Se	"
Pu P _{1-x}	Te	"

elles ont été déterminées par pesée du dépôt obtenu dans l'extrémité froide de l'ampoule lors du dernier chauffage.

Un examen aux rayons X de ce dépôt nous confirme bien qu'il s'agit de monocristaux d'arsenic ou d'antimoine, ou bien encore de billes de bismuth. Le phosphore rouge introduit dans l'ampoule de préparation se transforme immédiatement en phosphore jaune (liquide) dès le premier chauffage. En conséquence nous ne pouvons pas le peser de manière convenable.

Seuls deux dépôts ont été observés dans les composés renfermant le neptunium :



Cette différence de stoechiométrie semble étroitement liée aux cations.

Le mode opératoire peut également influencer fortement la stoechiométrie et les valeurs des paramètres de maille, surtout la durée et la température de chauffage comme l'illustrent les exemples suivants :

a) Pu P Te avec $T = 580^\circ\text{C}$ et x_p non nul

$$a = 4,289 \pm 0,007 \text{ \AA} \quad c = 9,098 \pm 0,020 \text{ \AA} \quad V = 167,4 \pm 0,7 \text{ \AA}^3$$

Pu P Te avec $T = 760^\circ\text{C}$ et $x'_p > x_p$

$$a' = 4,277 \pm 0,006 \text{ \AA} \quad c' = 9,073 \pm 0,016 \text{ \AA} \quad V' = 165,9 \pm 0,7 \text{ \AA}^3 < V$$

b) Pu As Te ($x_1 = 0,83$, $T = 580^\circ\text{C}$) chauffé ensuite à 760°C
(avec x_1 (As)) conduit à

$$x'_1 = 0,73 < x_1 \quad \text{et} \quad V'_1 < V_1$$

Pu As Te ($x_2 = 0,69$, $T = 760^\circ\text{C}$) chauffé ensuite à 580°C
(avec x_2 (As)) conduit à

$$x'_2 \approx 0,9 > x_2 \quad \text{et} \quad V'_2 > V_2$$

avec $V'_2 \geq V_1 \geq V'_1 \geq V_2$ pour des durées de chauffage de l'ordre d'une semaine.

Si habituellement les pnictures de lanthanides et d'actinides sont considérés comme des composés stoechiométriques (Daltonides)

par rapport à leurs homologues chalcogénures et carbures (ex: solution solide continue entre les composés de compositions 2:3 et 3:4 dans les chalcogénures de transuraniens), néanmoins ils possèdent des sites non remplis, aussi bien cationiques qu'anioniques - (ex: $\text{Sm}_{0,96} \text{As}_{0,81}$ [857]).

Pour les ternaires M X Y il existe des lacunes anioniques surtout dans le cas des composés au plutonium puisqu'il se forme un dépôt bien visible et caractéristique des anions pnictogènes.

Un essai effectué avec un déficit en élément chalcogène nous a conduit à un mélange biphasé :



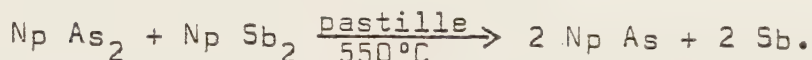
tendant à exclure une sous-stoechiométrie en élément chalcogène.

En comparaison avec les résultats obtenus avec les monoarséniures de terres rares, nous avons également essayé de créer des lacunes cationiques. Dans ce cas il se forme très facilement (et immédiatement) à 760°C des sesquichalcogénures tels que $\text{Np}_2 \text{Se}_3$ et $\text{Pu}_2 \text{Se}_3$, très stables et qui ont déjà tendance à se former lors de la préparation des ternaires correspondants.

Enfin nous avons aussi essayé de synthétiser des composés du type "Np As Sb" puisque nous connaissons Np As_2 et Np Sb_2 .

Comme Np As_2 et Np Sb_2 sont isotypes respectivement de U As_2 (anti- $\text{Fe}_2 \text{As}$) et La Sb_2 , il s'avérait intéressant de préparer la solution solide $\text{Np As}_{1-x} \text{Sb}_x$ avec $0 \leq x \leq 1$. Le point milieu a, dès 550°C, conduit à un important dépôt d'antimoine dont le poids correspond exactement à celui de tout l'antimoine présent dans l'ampoule au moment de la charge. Le diffractogramme de rayons X de la pastille est caractéristique d'une maille cubique du type Na Cl avec : $a = 5,8335 \pm 0,0002 \text{ \AA}$, paramètre identique à celui de Np As .

Np Sb₂ mis en présence de Np As₂ se décompose donc selon le schéma :



Un chauffage à température plus élevée (760°C) et l'utilisation d'une petite ampoule conduisent au même résultat. D'ailleurs la réaction : $\text{Np Sb} + \text{As} \longrightarrow \text{Np As} + \text{Sb}$ conduit également au même résultat global.

De plus il en était de même lors de la préparation de la solution solide $\text{Ce As}_{2-x} \text{ Sb}_x$ pour laquelle les deux composés extrêmes Ce As_2 et Ce Sb_2 ne sont pas isostructuraux.

Cependant il existe un ternaire renfermant deux anions différents du même groupe U P As, mais les trois composés U As_2 , $\beta \text{ U P}_2$ et U P As sont isostructuraux de type anti- $\text{Fe}_2 \text{ As}$.

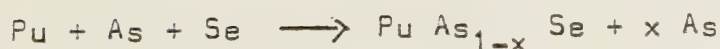
Nous pouvons également noter que contrairement aux conditions opératoires (durée du temps de chauffe, température, retournements de l'ampoule ...) la nature initiale de l'élément transuranien (métal ou hydruure) n'influence pas, ou de manière négligeable, la réaction et le produit recherché. A titre d'exemple nous pouvons comparer la synthèse de Pu As Sb :

- à partir de l'hydruure :



$$\begin{array}{l} \text{avec} \quad a = 4,002 \pm 0,002 \quad \left. \begin{array}{l} \text{) } \circ \\ \text{760}^\circ\text{C} \quad c = 8,686 \pm 0,005 \end{array} \right\} \text{ \AA} \quad \begin{array}{l} V = 139,1 \pm 0,5 \text{ \AA}^3 \\ c/a = 2,171 \pm 0,003 \end{array} \end{array}$$

- à partir du métal lui-même :



$$\begin{array}{l} \text{avec} \quad a = 4,004 \pm 0,003 \quad \left. \begin{array}{l} \text{) } \circ \\ \text{760}^\circ\text{C} \quad c = 8,671 \pm 0,006 \end{array} \right\} \text{ \AA} \quad \begin{array}{l} V = 139,04 \pm 0,5 \text{ \AA}^3 \\ c/a = 2,165 \pm 0,004 \end{array} \end{array}$$

Enfin une température de chauffage trop élevée entraîne la décomposition (thermique) de $M X Y$ en $M_3 X Y_3$.

Par exemple à 800°C la préparation de Np As Se conduit à l'obtention de deux composés :

- l'un se dépose dans l'extrémité froide de l'ampoule et n'est autre que l'arsenic
- l'autre possède une symétrie cubique de type $\text{Th}_3 \text{P}_4$ avec un paramètre de maille de $8,5400 \text{ \AA}$. (Tableau XXIV).

Compte tenu de la masse d'arsenic restante, la formule de ce composé est $\text{Np}_3 \text{As Se}_3$. Ce composé nous rappelle celui observé dans l'étude du système Ce-As-S répondant à la formule $\text{Ce}_3 \text{As S}_3$ [967].

II.1.3 - Synthèse et étude structurale des ternaires de terres rares.

Les composés ternaires des terres rares étudiées (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) ont été préparée de la même façon que les composés homologues de transuraniens, soit par passage par l'hydruure des métaux lanthanidiques, soit par union directe des différents éléments en quantités stoechiométriques dans des tubes de quartz scellés sous vide. Les réactions s'effectuent également à 760°C pendant une semaine.

A l'exception du cerium et du praséodyme qui forment apparemment des composés ternaires stoechiométriques, tous les autres terres rares et transuraniens étudiés conduisent à des composés sous-stoechiométriques en antimoine. La pesée de l'antimoine qui n'est pas combiné au bout d'une semaine de réaction permet une estimation de la composition.

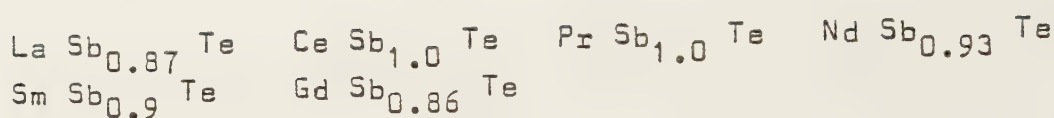
Pour les terres rares nous obtenons les compositions suivantes :

h k l	2 θ obs	2 θ cal.	I obs
211	25,56	25,53	TF
220	29,63	29,57	Mf
310	33,28	33,17	F
321	39,50	39,46	TF
420	47,71	47,71	M
332	50,21	50,08	M
422	52,53	52,48	tf
510-431	54,85	54,80	M
521	59,31	59,25	Mf
611-532	67,54	67,61	MF
620	69,52	69,61	Mf
541	71,45	71,59	Mf
631	75,31	75,49	f
444	77,41	77,41	f
640	81,02	81,21	f
633-721-552	82,87	83,09	M
642	84,75	84,97	f
732-651	90,37	90,58	Mf
653	98,08	98,08	Mf
660-822	100,24	99,72	f
750-831-743	101,88	101,88	M
752	105,78	105,72	f
840	107,73	107,67	f
842	111,64	111,64	Mf
761-921-655	113,78	113,66	MF
851-930-754	117,93	117,81	M
532-763	122,23	122,12	f
862-10.2.0	134,00	134,01	f
950-943	136,79	136,67	Mf
765-952-10.3.1	142,54	142,43	f
864-10.4.0	153,02	152,92	M
961	157,40	157,37	M
10.4.2	162,93	162,86	M
873-11.1.0-954	171,08	171,18	F

Tableau XXIV

Diffractogramme R X de $\text{Np}_3 \text{AsS}_3$ (850°C)

$a = 8.5400 \pm 0,0007 \text{ \AA}$



Cette sous-stoechiométrie est inférieure à celle enregistrée pour Pu Sb_{0.66} Te.

Ces compositions correspondent aux conditions expérimentales définies ci-dessus : en prolongeant le temps de chauffage il est possible d'accroître la teneur en antimoine des composés sous-stoechiométriques, puisque dans le cas du composé ternaire de gadolinium nous obtenons une composition Gd Sb_{0.97} Te après 3 semaines de chauffage à 750°C.

Les paramètres de maille des composés Ln Sb Te sont présentés dans le tableau XXX.

!	!	a (Å)	c (Å)	c/a	!
!	!	4,44 - 4,388*	9,33		!
!	La !	4,44 ± 0,01	9,47 ± 0,02	2,133	!
!	Ce !	4,365 ± 0,06	9,45 ± 0,01	2,165	!
!	Pr !	4,344 ± 0,003	9,396 ± 0,006	2,163	!
!	Nd !	4,312 ± 0,003	9,371 ± 0,006	2,173	!
!	Sm !	4,287 ± 0,001	9,307 ± 0,003	2,171	!
!	Gd !	4,274 ± 0,001**	9,243 ± 0,003	2,163	!
!		4,262 ± 0,002***	9,258 ± 0,004	2,172	!

* orthorhombique $\overline{197}$

** Gd Sb_{0.86} Te

*** Gd Sb_{0.97} Te

Tableau XXX

Paramètres de maille des composés ternaires Ln Sb Te

La structure du composé de lanthane La Sb Te n'est pas encore claire puisque pour une composition La Sb_{1,8} Te nous trouvons d'après le spectre de poudre un système quadratique, alors que d'après l'étude de la solution solide La Sb_{1+x} Te_x, effectués par Wang et Coll. [97], le système quadratique correspondait à la composition La Sb_{0,5} Te_{1,5}; pour des compositions différentes le système cristallin serait orthorhombique, les paramètres "a" et "b" présentant des valeurs voisines. De son côté, Hulliger considère de façon générale les composés de terres rares Ln Sb Te comme quadratiques [98]. Ces divergences montrent que des études de diffraction (rayons X ou neutrons) plus approfondies sont indispensables pour lever les incertitudes de structure dans ces composés ternaires.

II.1.4 - Discussion.

Il existe dans la littérature de nombreux composés ternaires à deux anions M X Y classés dans le groupe de structure du type Pb F Cl (Bi O Cl ou E O 1) ou dans celui du type anti-Fe₂ As (C₃₈).

Flahaut a établi une classification de tous ces composés dans les deux types à partir d'une différenciation structurale confirmée par les propriétés physiques [99] (voir chapitre suivant).

Nos composés appartiennent au groupe anti-Fe₂ As puisqu'ils présentent une couche d'anions X très compacts (distance X-X très courte, covalente essentiellement), un écart à la stoechiométrie très souvent observée, et n'ont pas de compensation entre les électrons de valence des métalloïdes X et Y et du métal M.

De plus on retrouve une valeur du paramètre cationique y supérieure à 0,25 (x = 0,63 et y = 0,26 pour Np As Te) et un rapport axial $\frac{c}{a}$ supérieur à 2, comme le montrent les tableaux XXX et XXXI.

Les rapports axiaux $\frac{c}{a}$ restent respectivement voisins de 2,12 pour les composés de transuraniens et de 2,16 - 2,17 pour ceux

TABLEAU XXXI

c / a

		S	Se	Te
Np	P	2.11	2.12	2.13
	As	2.15	2.16	2.12
	Sb	—	2.13	2.12
	Bi	—	—	2.10
Pu	P	—	2.07	2.12
	As	2.19	2.17	2.13
	Sb	—	2.12	2.12
	Bi	—	—	2.11
Am	P			2.12
	As			2.14
	Sb			2.12

de terres rares à l'exception du lanthane dont le rapport $\frac{c}{a}$ vaut 2,13 Å. Il apparaît donc très nettement une couche plane (X)_n alterné avec un feuillet de pyramides (M₅ Y)_n.

II.1.4.1 - Variation des volumes molaires des composés ternaires d'actinides.

Tout comme les monochalcogénures (sauf Th Te) et les monopnictures (sauf Th Bi) d'actinides, ces composés M X Y forment une série isostructurale très riche.

Nous avons calculé les volumes molaires et tracé les courbes correspondantes en fonction du nombre atomique, comme le montrent les figures 17, 18 et 19.

Nous retrouvons les résultats donnés pour les monopnictures d'actinides (fig. 16), à savoir :

- les courbes présentent un minimum très marqué à l'uranium
- ce minimum est d'autant plus marqué que les anions sont petits; il disparaît pratiquement dans le cas des ternaires de formule M Bi Te.

Nous avons représenté également sur la figure 20 à titre de comparaison les courbes correspondant à M O Se et M O S qui sont des oxychalcogénures à caractère ionique plus marqué et qui possèdent la structure Pb F Cl. Pour ces composés la contraction actinide est suivie.

Les éléments non métaux des groupes V b et VI b présentent des rayons cristallins (ioniques ou covalents) qui décroissent dans l'ordre suivant :



Examinons le cas des composés renfermant du thorium; l'arsenic étant plus grand que le sélénium, on observe que Th As₂ présente

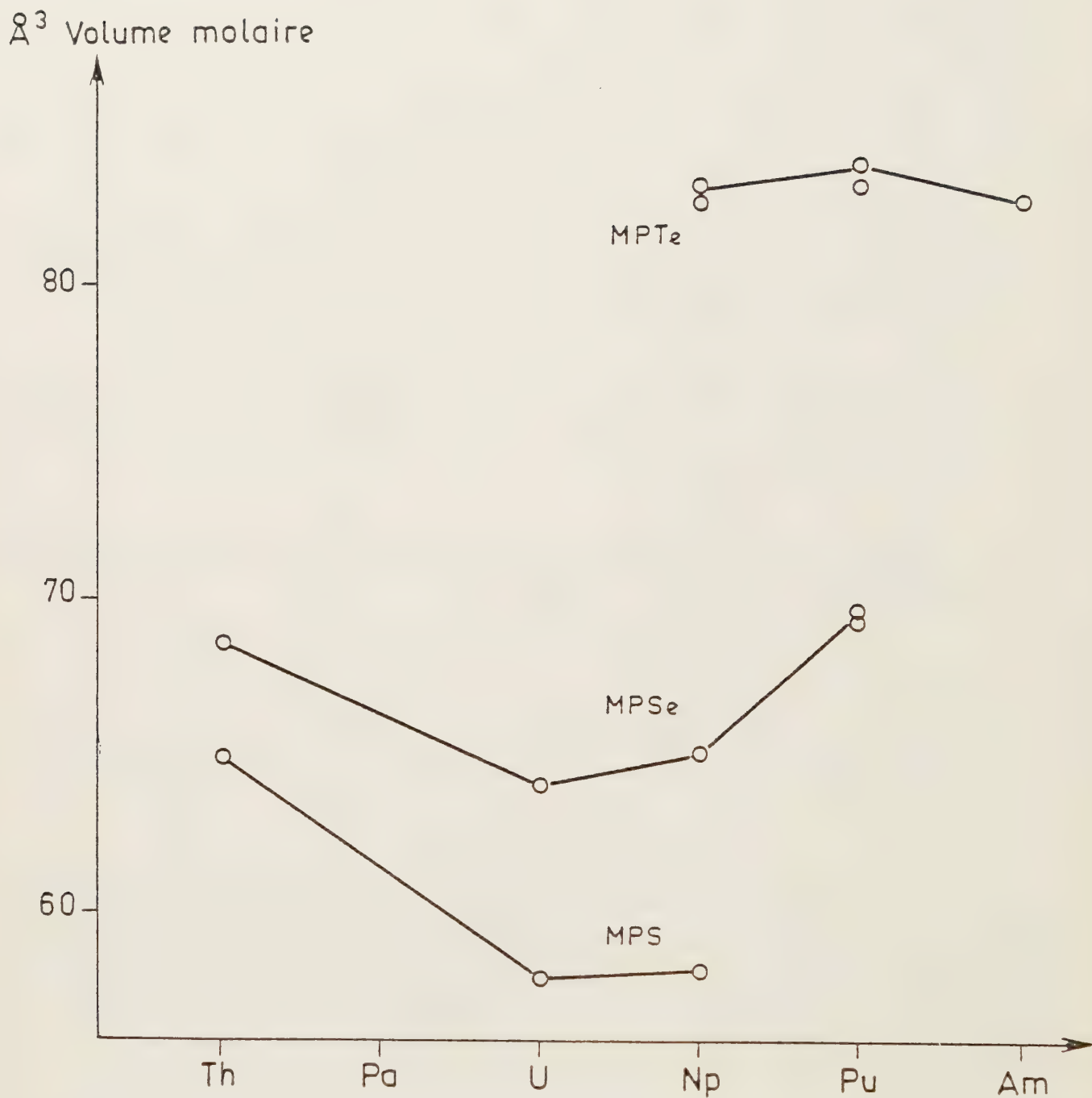


FIGURE 17 : Volumes molaires des composés ternaires AnPY

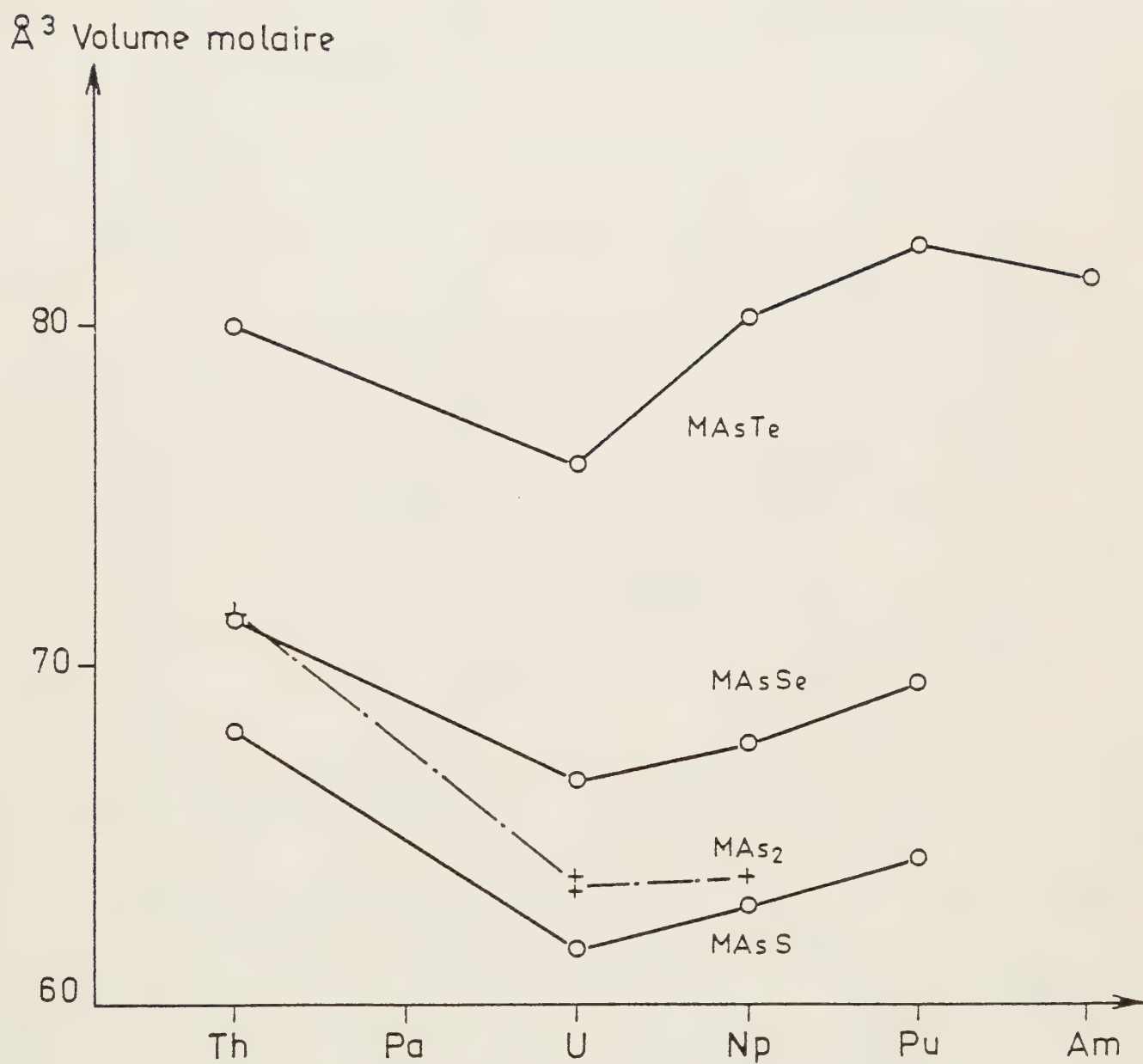


FIGURE 18 : Volumes molaires des composés AnAs_2 et AnAsY

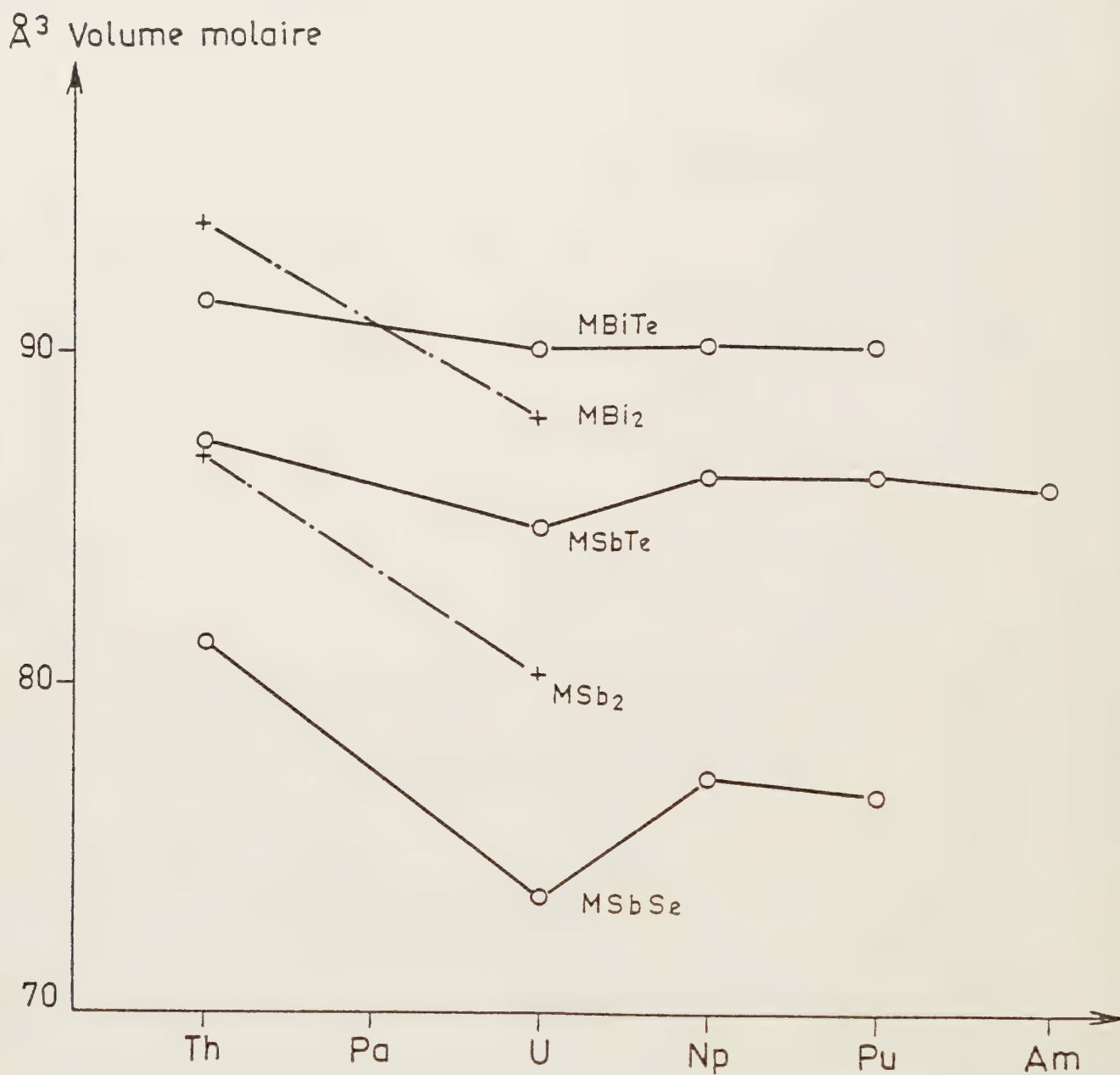


FIGURE 19 : Volumes molaires des composés AnSb_2 , AnSbY ,

 AnBi_2 et AnBiY de type anti- Fe_2As

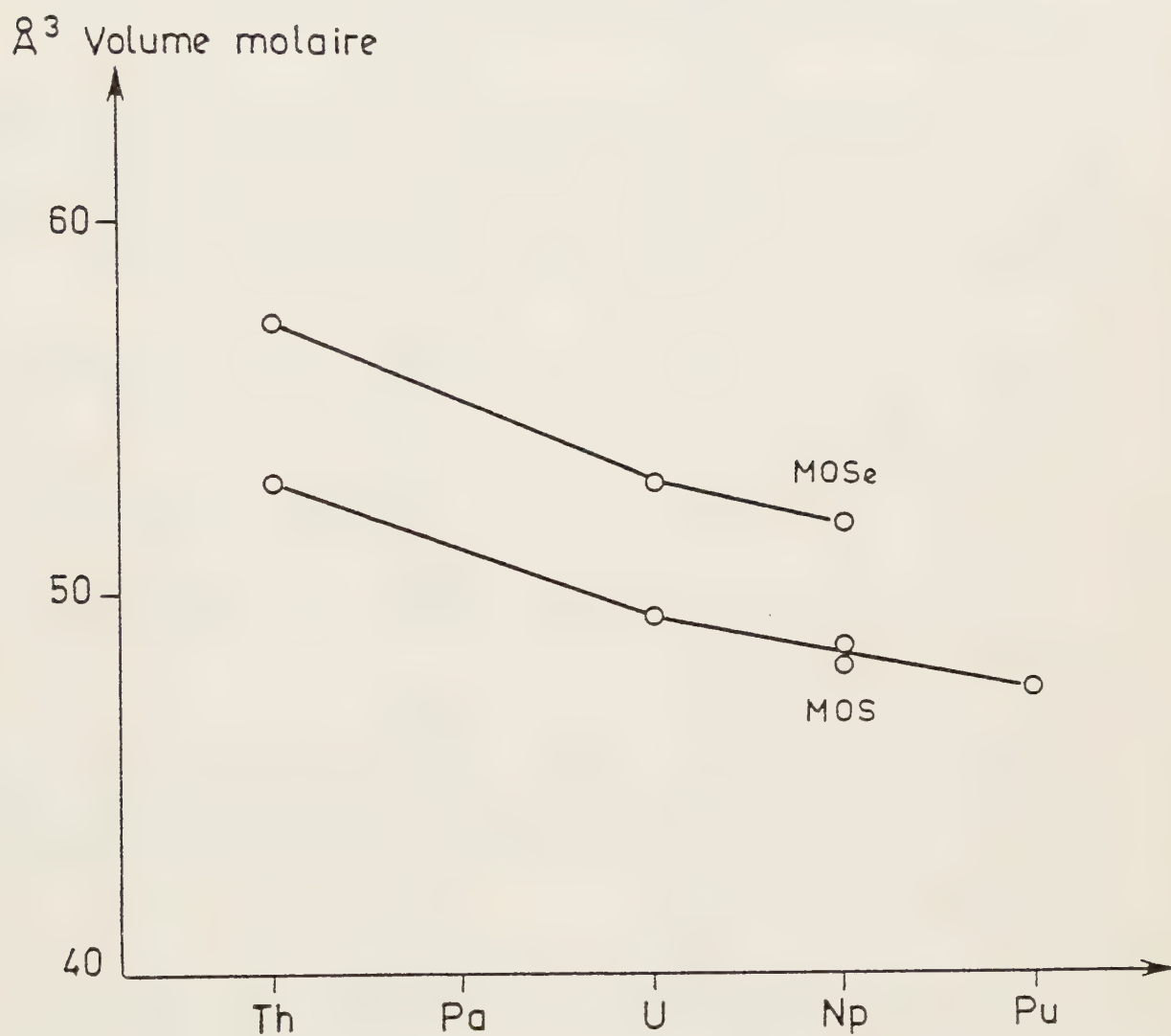


FIGURE 20 : Volumes molaires des oxysulfures et oxysélénieux d'actinides.

un volume molaire supérieur à celui de Th As Se, ce qui était attendu.

Par contre, à partir des données de Hulliger [1007], le volume de maille de Th Sb₂ est inférieur à celui de Th Sb Te.

Afin de vérifier ces valeurs, nous avons préparé de nouveau ces deux composés dans des conditions identiques, en veillant de façon particulière à la composition de ces produits. Nous les trouvons stoechiométriques avec les paramètres de maille :

$$\begin{array}{ll} a = 4,3575 \pm 0,0005 \text{ \AA} & \text{pour Th Sb}_2 \quad (\text{valeurs de Hulliger} \\ c = 9,1785 \pm 0,0030 \text{ \AA} & a = 4,353 \text{ \AA}, c = 9,172 \text{ \AA}) \\ \text{et } a = 4,368 \pm 0,001 \text{ \AA} & \text{pour Th Sb Te } (\text{valeurs de Hulliger} \\ c = 9,131 \pm 0,002 \text{ \AA} & a = 4,368 \text{ \AA}, c = 9,147 \text{ \AA}) \end{array}$$

Les spectres de poudres figurent dans les tableaux XXXII et XXXIII.

Bien que nos valeurs soient proches de celles de Hulliger, le volume molaire de Th Sb₂ est maintenant légèrement supérieur à celui de Th Sb Te, ce qui est conforme aux tailles respectives de l'antimoine et du tellure.

Pour les composés ternaires d'uranium et de neptunium, on remarque que les volumes molaires ne se répartissent pas toujours conformément à des critères stériques.

U As₂ et Np As₂ présentent des volumes de maille manifestement inférieurs à ceux de U As Se et Np As Se.

U P₂ présente un volume inférieur à celui de U P S.

Et de même U Sb₂ présente un volume inférieur à celui de U Sb Te.

h k l	2 θ obs	2 θ calc	I obs
101	22,68	22,66	M
110	29,02	29,06	Mf
003	29,26	29,26	Mf
111	30,65	30,68	MF
112	35,15	35,15	F
103	35,97	35,93	M
200)	41,52	41,51	MF
113 (	41,52	41,67	
211	47,77	47,77	ff
203	51,56	51,56	M
105	54,28	54,28	Mf
213	56,00	56,00	M
115)	58,58	58,59	f
204 (	58,58	58,59	
220	60,12	60,11	Mf
016	64,63	64,62	f
130)	68,19	68,09	Mf
223 (	68,19	68,20	
311	68,96	68,96	Mf
215	70,55	70,53	f
312	71,56	71,54	M
303	72,09	72,02	f
216	79,83	79,74	Mf
331	98,45	98,14	ff
332	100,39	100,59	f
142	96,98	96,97	f
218	102,49	102,51	ff
240)	104,55	104,63	f
333 (	104,55	104,74	
119	105,57	105,58	f
236	108,75	108,80	f
228	113,82	113,85	f
512	133,12	133,17	Mf
053 (	133,79	133,80	Mf
433)	133,79	133,80	
328	135,73	135,80	f
319	140,31	140,26	M
435 (	156,57	156,57	M
055)	156,57	156,57	
523	160,53	160,44	Mf

Tableau XXXIII: diffractogramme RX de
ThSb₂ (760°C)

a = 4,3575 ± 0,005 Å
c = 9,2785 ± 0,0030 Å

h k l	2 θ obs	2 θ calc	I obs
101	22,65	22,65	f
110	28,98	28,95	f
003	29,37	29,39	Mf
111	30,64	30,60	MF
112	35,15	35,12	F
103	36,02	36,01	M
200)	41,45		MF
113 (		41,70	
211	47,70	47,65	ff
203	51,60	51,54	Mf
105	54,52	54,50	f
213	56,04	55,97	M
220	60,01	59,93	f
016	64,92	64,92	ff
130)		67,80	
223 (	68,11	68,12	f
115)		68,80	
311 (	68,83	68,77	Mf
215	70,69	70,64	f
312	71,39	71,37	Mf
303	71,91	71,91	ff
216	79,95	79,94	f
035	85,28	85,27	ff
323	86,54	86,49	f
043)		97,21	
330 (	97,03	96,99	f
316)		97,21	
331 (	97,82	97,81	Mf
143	100,74	100,82	Mf
404	102,77	103,02	ff
240)		104,26	
333 (	104,28	104,48	Mf
119	106,18	106,24	f
236	108,73	108,87	Mf
145)		114,57	
228 (	114,35	114,27	M
051)		124,88	
431 (	124,92	124,88	Mf
336	129,45	129,40	Mf
512	132,67	132,60	(
503)		133,30	) M
433 (	133,37	133,30	(
139	141,16	141,05	f
435)		156,03	
055 (	156,02	156,03	M

Tableau XXX III : diffractogramme TX de ThSbTe (760°C)

$$\begin{aligned}
 a &= 4,368 \pm 0,001 \text{ \AA} \\
 c &= 9,131 \pm 0,002 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

Dans ces exemples, le remplacement d'un atome de sélénium par un atome d'arsenic, d'un atome de soufre par un atome de phosphore ou d'un atome de tellure par un atome d'antimoine, décroît le rayon cristallin de l'uranium et du neptunium. Nous assimilons cette diminution à une délocalisation des électrons 5 f de l'uranium (ou Np) plus importante avec l'arsenic qu'avec le sélénium. Nous avons déjà mentionné un phénomène analogue lors de l'étude des monopnictures et monochalcogénures d'actinides.

II.1.4.2 - Comparaison avec les composés de terres rares.

Les variations des volumes molaires des composés ternaires Ln Sb Te sont présentées sur la figure 21. Nous avons également représenté sur cette figure les courbes correspondant aux volumes molaires des diantimoniures et des ditellurures.

A des fins de comparaison nous avons rassemblé sur la figure 22 les données analogues concernant les actinides.

Comme pour les composés d'actinides, on remarque que les diantimoniures de terres rares présentent un volume molaire inférieur à celui des composés ternaires M Sb Te, lesquels présentent aussi, jusqu'au néodyme, un volume molaire inférieur à celui des ditellurures.

Pour le samarium les volumes molaires de Sm Sb Te et de Sm Te_{2-x} sont très voisins, tandis que pour le gadolinium on retrouve une répartition des valeurs des volumes de maille de Gd Sb Te et Gd Te_{2-x} conforme aux tailles respectives de l'antimoine et du tellure.

Cette analogie avec les composés similaires de transuraniens suggère l'existence d'une certaine délocalisation des électrons 4 f des terres rares jusqu'au samarium dans les diantimoniures, ce qui rejoint les hypothèses sur la participation des orbitales 4 f aux liaisons dans la structure de type La Sb₂.

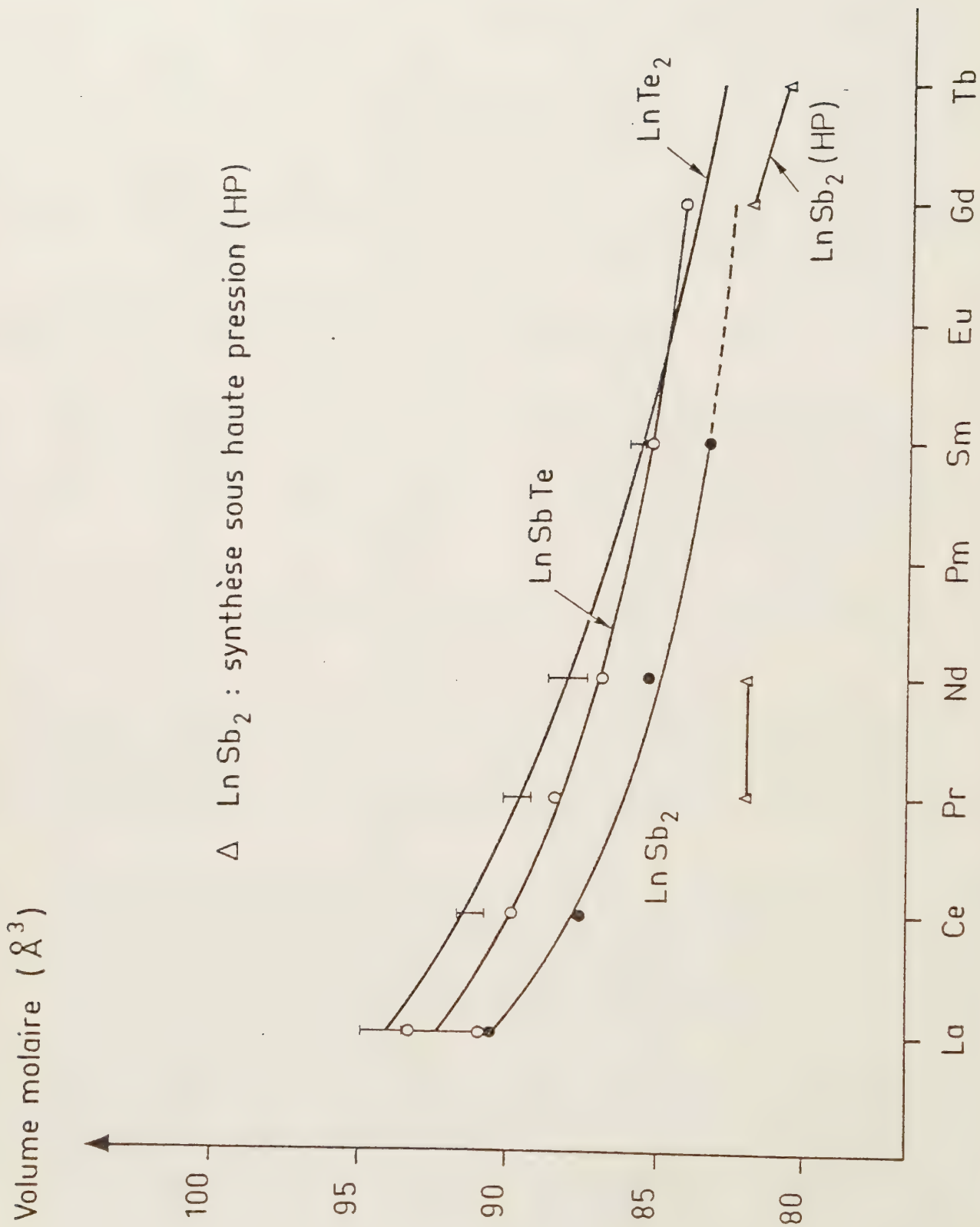


FIGURE 21 : Volumes molaires des composés ternaires Ln Sb Te , des diantimoniures et des ditellurures de terres rares.

Volume molaire ($\text{\AA}^3$)

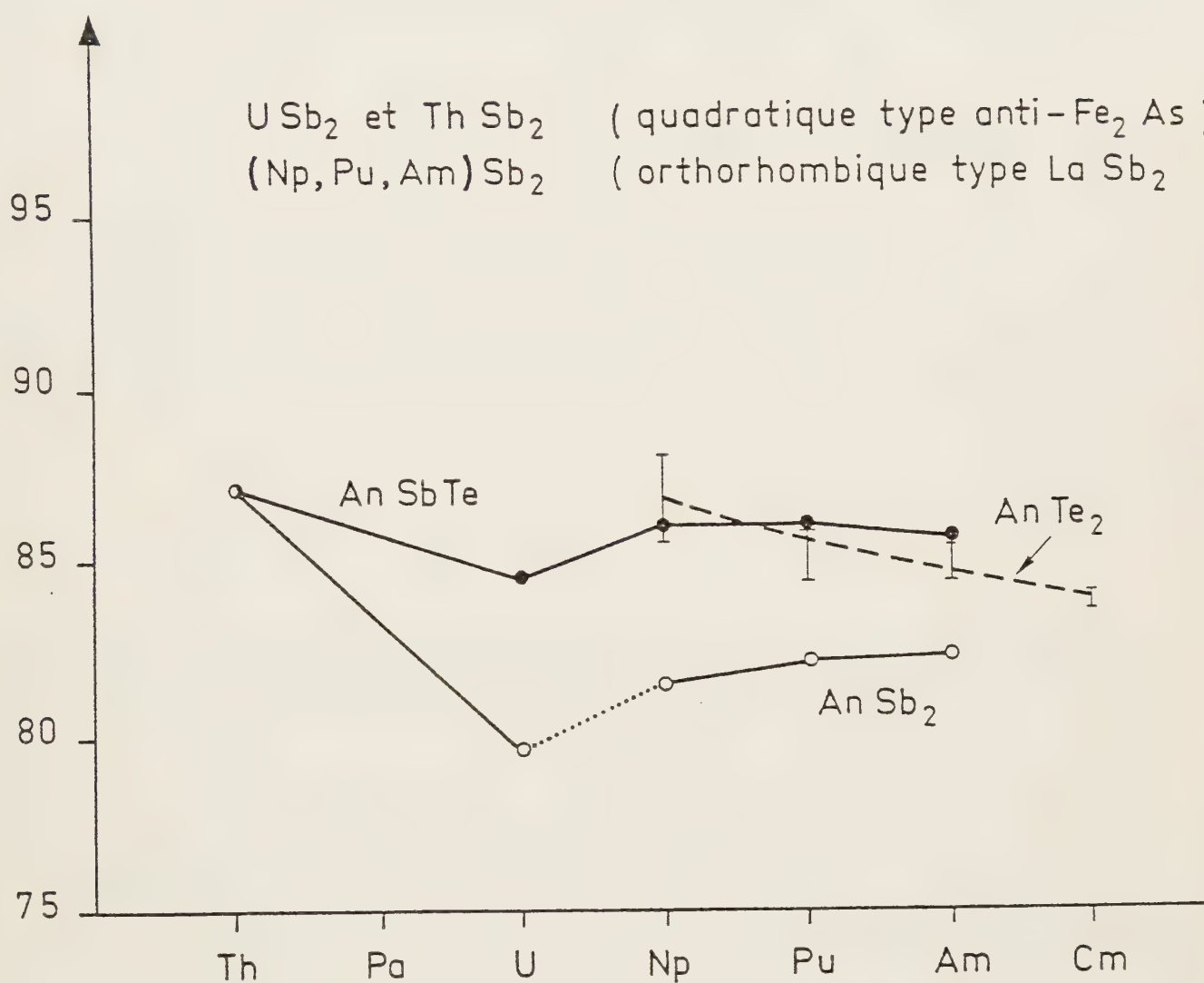


FIGURE 22 : Volumes molaires des composés ternaires AnSbTe , des dianti-
moniures et ditellurures d'actinides.

De même, la réduction progressive jusqu'au samarium de l'écart entre les courbes représentatives des composés ternaires et des ditellurures, semble indiquer une délocalisation des électrons 4 f dans les composés Ln Sb Te. Celle-ci décroîtrait jusqu'au samarium et s'annulerait pratiquement dans le composé de gadolinium.

II.2 - Composés ternaires $M_2 X Y_2$. /101/

Lors de l'étude des pnictures de transuraniens une oxydation partielle des produits de réaction se produit quelquefois. Les phases ainsi formées ont été identifiées à partir de leurs spectres de poudre, par analogie avec les composés d'uranium et de thorium correspondants et isostructuraux signalés par Benz et Zachariasen. /102/

II.2.1 - Synthèse.

L'oxydation apparaît généralement comme le résultat de l'attaque par le pnicture formé ou l'élément du groupe V b utilisé, des parois des ampoules de quartz à 900 - 950°C pour $Am_2 O_2 Bi$, $Cm_2 O_2 Bi$ et $Cm_2 O_2 Sb$. Un quatrième composé $Pu_2 (O,N)_2 Sb$ a été obtenu en chauffant un mélange d'hydruure de plutonium et d'antimoine en excès, d'abord dans une ampoule de pyrex à 590°C et ensuite dans une thermobalance à 820°C sous vide. Dans ces conditions, l'azote peut partiellement se substituer à l'oxygène.

II.2.2 - Etude structurale.

Tous ces composés cristallisent dans le système quadratique, avec le groupe d'espace I 4/mmm et le type de structure $La_2 O_2 Te$ /103/. Les deux oxypnictures de curium sont obtenus purs d'après leurs diffractogrammes de rayons X, tandis que ceux du plutonium et d'américium sont mélangés avec les monopnictures, $Pu Sb$ ($a = 6,240 \text{ \AA}$) et $Am Bi$ ($a = 6,351 \text{ \AA}$) respectivement.

Les paramètres de maille et le rapport c/a sont rassemblés dans le tableau XXXIV :

Composés	a (Å)	c (Å)	c/a
$Pu_2 (O, N)_2 Sb$	$3,915 \pm 0,001$	$13,206 \pm 0,007$	3,373
$Cm_2 O_2 Sb$	$3,920 \pm 0,003$	$13,41 \pm 0,02$	3,421
$Cm_2 O_2 Bi$	$3,957 \pm 0,001$	$13,359 \pm 0,005$	3,376
$Am_2 O_2 Bi$	$3,950 \pm 0,001$	$13,434 \pm 0,003$	3,401

Le diffractogramme de rayons X de $Cm_2 O_2 Bi$ est consigné dans le tableau XXXV, tandis que ceux des autres composés sont regroupés dans la partie annexe (tableau XXXVI).

Les intensités calculées ont été obtenues en utilisant un paramètre de position atomique des ions métalliques égal à :

$$u = 0,344$$

Ce paramètre reste pratiquement constant pour les composés $U_2 N_2 Z$ et $Th_2 N_2 Z$ ($Z = Sb, Bi, Te$). $\angle 1057$

Les données cristallographiques de ce type de structure sont regroupées dans le chapitre intitulé "Cristallographie des dipnictures et dichalcogénures de terres rares et d'actinides" (IV.3).

Ajoutons seulement que cette structure s'obtient pour des anions Z assez volumineux. Lorsque ceux-ci sont plus petits on observe alors l'existence de la structure hexagonale du type $Ce_2 O_2 S$ adoptée par les composés $Th_2 N_2 Z$ et $U_2 N_2 Z$ avec $Z = P, As, S, Se$ $\angle 1047$.

h k l	2 θ obs	2 θ calc	I obs	I calc
103	30,32	30,29	TF	121,6
110	32,11	32,06	M	47,9
006	40,62	40,59	mf	12,3
200	45,90	45,86	MF	21,9
116	52,65	52,59	MF	28,2
213	55,94	55,97	MF	44,8
206)	62,86	62,90	Mf	14,2
215 (	66,92	66,93	Mf	0,2
220	67,50	67,44	f	7,2
109				11,9
303	75,14	75,17	Mf	10,0
310	76,09	76,11	Mf	8,8
305)	81,24	81,25	f	0,0
226 (	85,45	85,41	MF	7,2
219				13,2
316	89,99	89,98	MF	13,5
323	92,71	92,72	MF	12,6
1.1.12	96,39	96,41	tf	4,7
400)	102,67	102,42	Mf	3,1
309 (		102,90		5,2
20.12	105,30	105,27	tf	5,1
413	110,47	110,54	MF	11,5
406)		117,05		5,5
415 (	117,09	117,17	f	0,1
1.1.14)		117,18		0,8
420)	121,57	121,18	MF	6,7
329 (		121,78		11,5
22.12)	124,88	124,46	MF	5,8
1.0.15 (		125,09		5,0
336)	127,42	127,33	f	7,0
20.14 (		127,48		0,7
3.1.12	135,93	135,92	MF	12,7
426	139,27	139,28	MF	15,8
419	146,10	146,09	MF	19,0
2.1.15)	151,56	151,41	MF	18,7
40.10 (		151,61		1,1
503)	163,21	163,21	TF	21,1
433 (		163,21		42,1

Tableau XXXV

Diffractogramme R X de $\text{Cm}_2 \text{O}_2 \text{Bi}$

$$a = 3,957 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

$$c = 13,359 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

PROPRIETES MAGNETIQUES
DE QUELQUES PNICTURES DE TRANSURANIENS

INTRODUCTION

A partir des études cristallographiques on peut prévoir les propriétés électroniques des actinides dans ces composés, en particulier la configuration de l'ion actinide; cependant il est nécessaire de vérifier les hypothèses émises à partir de considérations cristallographiques par diverses études physiques.

Nous avons essentiellement effectué des études de magnétisme qui, en principe, devraient nous permettre d'atteindre la structure électronique de l'ion actinide. Le magnétisme ne s'observe que s'il y a des électrons célibataires et localisés, ce qui exclut d'avance certains composés tels que ceux de La, Ac, Lu ...

Hill a classé les composés d'actinides à l'aide des distances métal-métal et déterminé des domaines magnétiques et non magnétiques, avec quelquefois un petit domaine interstitiel. [87]

La délocalisation des électrons peut également modifier les propriétés physiques de nos composés, et en particulier les propriétés magnétiques. On oppose habituellement le comportement des électrons f des terres rares à celui des électrons d. En effet les premiers sont bien localisés et écrantés par les couches $5s^2 6p^6$ tandis que les seconds 3d, 4d et 5d sont de moins en moins magnétiquement ordonnés et localisés car ils s'apparentent à des électrons de valence, subissent l'influence du champ cristallin et s'hybrident facilement. Le comportement des électrons 5f semble intermédiaire entre ces deux cas et doit évoluer le long de la série actinide et selon le ligand.

Dans un premier temps nous allons regrouper les données bibliographiques concernant les pnictures de terres rares et d'actinides (d'uranium essentiellement).

Dans un deuxième paragraphe nous donnerons les résultats obtenus à partir des mesures effectuées sur nos composés, ainsi que quelques mesures d'effet Mössbauer.

I - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1 - Composés de terres rares.

Tous les pnictures de terres rares ne possèdent pas plus d'un élément porteur de moment magnétique, les éléments du groupe V b étant tous diamagnétiques dans ces composés. Mis à part quelques mesures magnétiques de $\text{Eu}_3 \text{As}_2$, $\text{Eu}_3 \text{P}_2$, $\text{Gd}_4 \text{Bi}_3$ et $\text{Gd}_4 \text{Sb}_3$ (ferromagnétiques), seuls les monopnictures ont été étudiés intensivement. [140, 122]

Le tableau XXXVII regroupe les données concernant les monopnictures de terres rares. Parmi ceux-ci il manque La et Lu qui, n'ayant pas d'électrons célibataires, ne présentent aucun moment magnétique. De plus les composés d'euporium et de samarium se comportent comme les métaux de terres rares correspondants (paramagnétisme de Van Vleck sauf peut-être Sm N pour lequel la possibilité d'un ordre antiferromagnétique a été avancée). Enfin on relève l'absence des composés de Pm due à la radioactivité de cet élément.

Nous retrouvons tous les principaux caractères des métaux de terres rares, sauf pour les monopnictures d'ytterbium dans lesquels la trivalence des ions métalliques semble être la plus probable alors que dans le métal les ions sont divalents avec une couche 4 f complètement remplie (diamagnétique).

Donc, en général, nous rencontrons les principaux caractères suivants :

-à haute température on observe un paramagnétisme (loi de Curie-Weiss) dont le moment est en excellent accord avec celui obtenu à partir de l'expression :

$$\mu_{\text{eff}} = g \sqrt{J(J+1)}$$
$$\text{avec } g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

il s'agit du couplage de Russel-Saunders.

	Ce	Pr	Nd	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
μ para.calc.	2,56	3,62	3,68	7,94	9,72	10,63	10,59	9,57	7,57	4,54
N $\mu_{\theta p}$ 1er couplage	a anti*	3,7 0	3,5-4 24 ferri*	69 ferro*	34 ferri	10,9 20 ferri	12 ferri	4 ferri	7,6 -18	-116 (anti)
P $\mu_{\theta p}$ 1er couplage T_C, T_N	2,56 - 8 anti	3,87 - 2	3,78 11 (ferri)* 11	2 anti 15	3 anti 8	8 (ferri) 8	6 ferri 6	2 anti 4	- 2	4,5 - 55 - 26
As $\mu_{\theta p}$ 1er couplage T_C, T_N	2,82 - 5 anti	3,80 - 6	3,70 4 anti 11	8,2 12 anti 25	9,7 - 4 anti 10,5	10,5 2 (ferri) 8,5	10,5 1 anti 4,8	9,6 -1,5 anti 3,5	7,77 - 2	4,5 - 45 - 20
Sb $\mu_{\theta p}$ 1er couplage T_C, T_N	2,56 8 anti	3,63 - 5	3,75 - 3 anti 16	8,1 -42 anti 28	9,6 - 14 anti 16,5	10,7 - 4 anti 9,5	10,8 - 2,5 anti 5,5	9,8 -3 anti 3,5	8,14 - 11	4,25 (-60) - 35
Bi $\mu_{\theta p}$ 1er couplage T_C, T_N	2,38 12 anti	3,52 0	3,58 - 1 anti 25	8,0 -65 anti 28	9,5 - 33 anti 18	10,9 - 30 anti 13	10,32 -0,1	9,4 - 6 anti 3,9	7,63 12	

* anti : antiferromagnétique - ferro = ferromagnétique - ferri = ferrimagnétique

Tableau XXXV.II - Propriétés magnétiques des monopictures de terres rares.

- à basse température il s'établit un ordre magnétique variable selon le composé. En général ils sont métamagnétiques, le premier ordre apparaissant étant :

soit le ferri ou le ferromagnétisme pour les nitrures, soit l'antiferromagnétisme pour les arséniures (sauf Dy As) (type MnO), les antimoniures (type MnO : séquence de plans ferromagnétiques + - + - dans la direction $\langle 122 \rangle$) et les bisluthures (type Mn O; Dy Bi, type Fe O : Tb Bi et type Pu C : Ce Bi, Nd Bi, séquence + + - -), ainsi que pour les métaux (antiferro ou héli-magnétique sauf Pr, Pm, Yb), tandis que les phosphures se répartissent en ferri et antiferromagnétiques.

- à une température inférieure à la température du premier ordre établi on peut observer un autre ordre magnétique :

ordre ferrimagnétique pour les métaux Gd, Tb, Dy ... et pour Ce Bi ($T_c = 4^\circ K$) par exemple.

De plus quelques déformations de maille peuvent se produire, on observe une distorsion trigonale à $5^\circ K$ pour Gd As, et en général une légère déformation tétragonale (cf. Ce Sb).

Ajoutons quelques remarques générales :

Pour les configurations $4f^n$ il y a compétition entre les forces d'échange et le champ cristallin.

Lorsque le nombre d'électrons n est impair, les forces d'échange l'emportent généralement à basse température et provoquent l'existence d'un ordre magnétique (Ce, Nd, Dy, Er, Yb).

Lorsque le nombre d'électrons n est pair, on observe cet ordre dans les cas de Tb et Ho alors que pour Pr et Tm les forces d'échange sont négligeables devant le champ cristallin. $\langle 122 \rangle$

Notons que le gadolinium, de configuration symétrique contrairement aux autres terres rares, n'est pas soumis aux effets de champ cristallin. Ses composés ont des températures d'ordre magnétique toujours supérieures à celles des autres lanthanides et de leurs composés.

Il semble qu'un fort degré d'ionocité favorise un échange ferro-magnétique. [122]

I.2 - Composés d'actinides.

Le tableau XXXVIII rassemble les principaux résultats des propriétés magnétiques des pnictures d'actinides.

Seuls les composés de l'uranium ont été très étudiés. Cependant au cours de ces dernières années les recherches ont commencé à s'étendre aux composés de neptunium et de plutonium, et à un degré moindre à ceux de l'américium (Am Sb).

Contrairement aux métaux des terres rares, les métaux actinides Th, Pa, U, Np et Pu sont non magnétiques ou très faiblement paramagnétiques (Pauli), mais ne présentent aucun ordre à basse température.

Au contraire les pnictures d'uranium forment des groupes homogènes, les mono- et dipnictures étant tous antiferromagnétiques et les composés de structure $Th_3 P_4$ tous ferromagnétiques, tandis que les autres composés de Np, Pu et Am présentent des propriétés magnétiques assez disparates.

Les travaux de Hill qui permettent de classer les composés d'actinides dans deux régions distinctes en fonction des distances An - An, regroupent tous les pnictures d'actinides au sein de la deuxième région (domaine magnétique). [87]

Composés		μ para ou μ eff (μ_B par atome M)	θ p (°K)	Magnétisme	T_N, T_C (°K)	μ ord. (μ_B par atome M)
M	X					
U	N	3,1	- 320	anti	52	0,75
	P	3,2	35	anti	125	1,7
	As	$\sim 3,4$	~ 30	anti +--+	127	2,2
				anti ++--	63	2,5
	Sb	$\sim 3,8$	~ 95	anti	217-246	2,2-2,8
	Bi	$\sim 4,1$	~ 105	anti	~ 285	$\sim 3,0$
Np	N	2,4	100	ferro	95	1,4
	P	2,8	125	complexe-anti	120-125	-
	As	$\sim 2,6$	~ 190	complexe-anti	175-140	2,5
	Sb	$\sim 2,3$	~ 150	anti	205	$\sim 2,5$
Pu	N	1.1	- 200	anti	13	-
	P	1.1	130	ferro	126	0,4
	Sb	1.0	90	ferro	85	0,6
Am	Sb			paramagnétique indépendant de T.		
U ₃	P ₄	$\sim 2,8$	~ 140	ferro	140	1,5
	As ₄	$\sim 2,9$	~ 200	ferro	198	1,6
	Sb ₄	$\sim 3,0$	~ 150	ferro	149	1,6
	Bi ₄	$\sim 3,1$	~ 110	ferro	115	1,4
U	P ₂	$\sim 2,3$	~ 83	anti	204	2,0
	As ₂	$\sim 2,9$	34	anti +---+	283	1,6
	Sb ₂	$\sim 3,0$	20	anti +---+	206	1,9
	Bi ₂	3,4	- 53	anti +--+	183	2,1

Tableau XXXVIII- Données magnétiques des pnictures d'actinides.

De plus en portant les différentes données μ eff., μ ord. et T_N ou T_C en fonction des distances An - An, Lam obtient toute une série de droites ou de courbes continues (fig. 23) [86]. Sur la première figure (a) T_N croît avec la distance An - An tandis que T_C passe par un maximum pour une distance An - An d'environ 4 Å. De même sur la figure (d) T_N (des composés isotypes de $Th_3 P_4$) passe également par un maximum correspondant à une distance An - An de 4 Å. Alors que les moments ordonnés croissent avec la distance métal - métal pour les mononictures (sauf Np Sb) (fig. c) et passent respectivement par un maximum et un minimum pour les phases de 2 autres compositions (3 : 4 et 1 : 2), les moments effectifs croissent toujours sauf pour les pnictures de neptunium.

Pour les composés d'uranium, face à de nombreux mécanismes proposés pour expliquer l'existence des ordres magnétiques très complexes des composés de terres rares, Grunzweig - Genossar et al proposent un mécanisme d'échange de type R K K Y (couplage indirect à l'aide des électrons de conduction), plus ou moins modifié et combiné avec les interactions de superéchange à l'aide des anions. [12]

Aux basses températures, les mailles magnétiques des mononictures d'uranium se modifient, la maille cristallographique restant inchangée. Les diffractogrammes de neutrons comportent quelques raies supplémentaires obéissant à la règle $h + k = 2n$ (sauf 001). La nouvelle maille magnétique est tétragonale, de groupe d'espace $P 4 / m b m$, les moments magnétiques étant tous parallèles à la direction $[001]$ avec la séquence de feuillets ferromagnétiques (perpendiculaires à $[001]$) $+ - + -$; on a alors : (dès 78°K pour U As)

2 U (+)	en	(a)	0	,	0	,	0	;	1/2,	1/2,	0
2 U (-)	en	(c)	1/2,	0	,	1/2	;	0	,	1/2,	1/2

A 4°K U As se déforme à nouveau, l'axe Oz double ($c = 2a$) et la séquence devient $+ - - +$. [14]

Si dans la plupart des cas aucune déformation de la maille élémentaire ne se produit (UN, UP, UAs) on observe par contre des anomalies se traduisant par une expansion de volume de maille au-dessous de la température d'ordre. Au contraire Np P présente une déformation quadratique de la maille élémentaire et la séquence + + + - - - dès 74,5°K. A 70°K le rapport c/a vaut 0,9975 et à 40°K il devient égal à 0,9958. [142]

Les solutions solides entre les composés antiferromagnétiques U X (avec X = As, P) et les composés ferromagnétiques U Y (avec Y = S, Se) conduisent à des séquences d'empilement des plans ferromagnétiques très longues, mais toujours dirigées selon l'axe Oz (c = na).

Par exemple prenons le cas de la solution solide U As_{1-x} Se_x. [141, 143].

On observe la disparition rapide de la phase magnétique U As (78°K) et la stabilisation de l'autre phase magnétique U As (4°K).

Pour $0 \leq x \leq 0,33$	$n = 2$	séquence	+ + - - +
$x = 0,31$	5		+ + - - + +
$0,31 \leq x \leq 0,37$	7		+ + - - - - + + +
$0,37 \leq x \leq 0,41$	9		+ + + - - - - - + + +
$0,41 \leq x \leq 0,55$	11		+ + + - - - - - - - + + +
$x > 0,55$		ferromagnétisme	

Des études similaires ont été effectuées pour les composés U X₂ [144]; la maille magnétique de U As₂, U Sb₂ et U P₂ occupe un volume double de celui de la maille cristallographique (c' = 2 c) avec la séquence + - - +, les feuilletts ferromagnétiques restant perpendiculaires à l'axe Oz. Le groupe d'espace devient P4/nmm et les positions atomiques sont :

2 U en (c)	avec	U ₁ = 0,140	
2 U en (c)		U ₂ = 0,640	pour U Sb ₂

Par contre le groupe d'espace de $U Bi_2$ est $P 4 mm$ (ou C_{4v}^1) avec la séquence $+ - + -$, comme $UOTe$, la maille magnétique reste identique à la maille élémentaire.

Pour $UO5$ et $UO5e$ la séquence $+ + - -$ confère à la maille magnétique un volume double avec $c' = 2 c$. [145]

Comme pour les monopnictures d'uranium, les paramètres de maille des dipnictures $U X_2$ subissent des variations anormales de valeurs en dessous de la température d'ordre, surtout le paramètre de maille c (pour $U P_2$) qui croît lorsque la température s'abaisse de 215° à $140^\circ K$ ($\Delta c \approx + 0,0045 \text{ \AA}$) alors que a décroît avec la température (sauf vers $205 - 210^\circ K$). [146]

De même des composés ternaires d'uranium de type $U X Y$ ont été étudiés par Zygmunt, Bazan et Duczmal [147, 148]. Ils présentent l'ordre ferri- ou ferromagnétique.

A titre d'exemple les caractéristiques magnétiques de quelques-uns d'entre eux sont présentées ci-dessous :

$U As S$	$\mu_{eff} = 3,34$	μ_B	$\theta_p = - 380^\circ K$	$T_c = 124^\circ K$
$U As Se$	3,41		- 195	113
$U As Te$	3,34		- 95	66

Il était intéressant de comparer les propriétés magnétiques des composés binaires et ternaires d'uranium avec celles de composés similaires de transuraniens. Compte tenu des difficultés expérimentales inhérentes à la radioactivité de ces éléments, nous nous sommes limités à l'étude magnétique de quelques-uns d'entre eux :

- $Np As_2$, $Np As S$, $Np As Se$, $Np As Te$
- $Pu As$, $Pu As Se$, $Pu As Te$
- $Am N$, $Am As$
- $Cm N$, $Cm As$.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1 - Composés de neptunium. [149, 150]

Les mesures de susceptibilité magnétique des composés de neptunium et de plutonium ont été effectuées à Grenoble.

Les différents résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Composé	μ eff (μ B/ at.Np)	θ_p ($^{\circ}$ K)	Ordre	T_c ($^{\circ}$ K)	μ ord. (μ B/ at.Np)	distance Np-Np (Å)
Np As ₂	1,40	130	ferro	23	0,56	3,962
Np As S	-	-	ferro	30	0,15	3,883
Np As Se	-	-	ferro	35	0,17	3,972
Np As Te	-	-	ferro	40	0,65	4,230

Pour Np As₂ la zone paramagnétique s'étend au-dessus de 180°K et suit la loi de Curie-Weiss modifiée :

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta_p}$$

avec $\chi_0 = 1300 \cdot 10^{-6} \pm 50 \cdot 10^{-6}$ u e m/mole

$\theta_p = 130 \pm 1^{\circ}$ K

μ eff = $1.40 \pm 0,01$ μ B.

Entre 22 et 180°K, la susceptibilité dépend du champ et la courbe $1/\chi = f(T)$ montre deux minimum distincts à 54 et 136°K lorsque la température croît (fig. 24). Lorsque celle-ci décroît, le dernier maximum disparaît.

Ces anomalies se retrouvent aux mêmes températures pour Np As qui a été étudié par Lam.

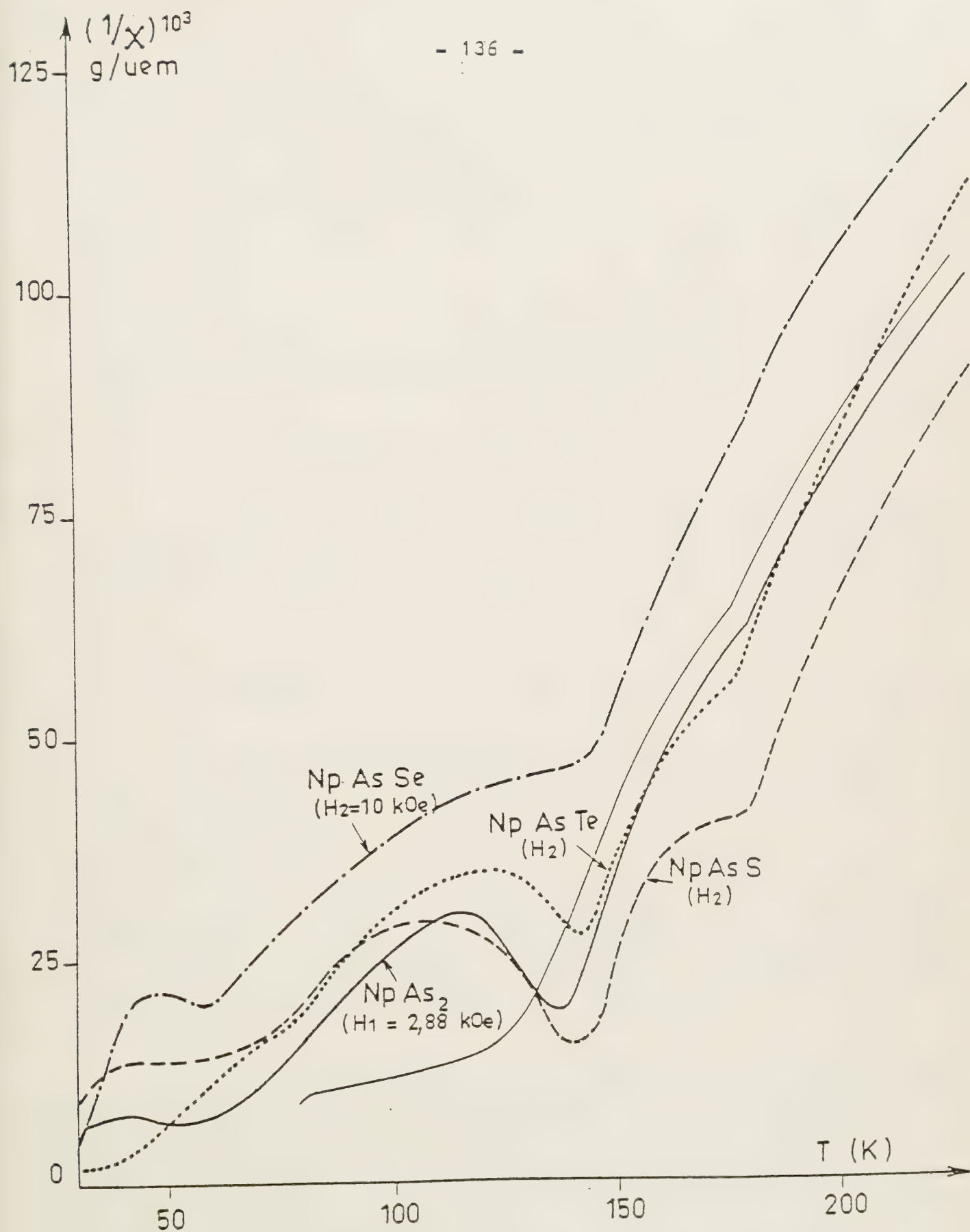


Figure 24 : Courbes $\frac{1}{\chi} = f(T)$ de NpAs_2 et NpAs Y ($Y = \text{S}, \text{Se}$ et Te)

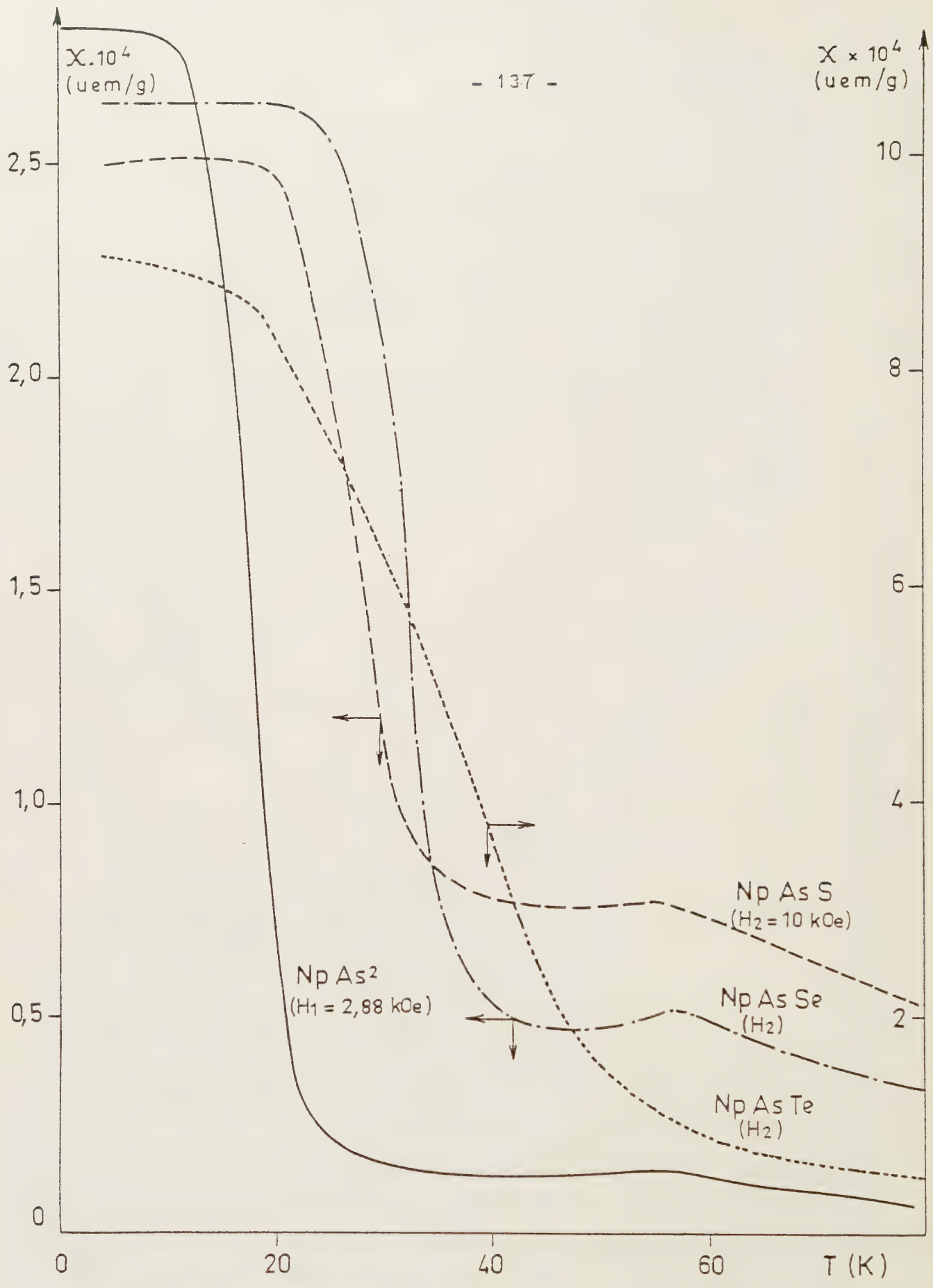


Figure 24' : Courbes $\chi = f(T)$ à basse température de $NpAs_2$ et $NpAsY$ ($Y = S, Se$ et Te)

Au dessous de 22°K , NpAs_2 est ferromagnétique. La courbe de magnétisation σ (H) à $4,2^{\circ}\text{K}$ montre un cycle d'hystérésis presque rectangulaire et l'extrapolation à 0°K de σ s (T) conduit à une valeur de l'aimantation à saturation de $0,56 \mu_B$ par atome de neptunium (fig. 25 et 26).

D'après les études cristallographiques les ions Np sont supposés être tétravalents. L'approximation de Russel-Saunders donne pour la configuration $5f^3$ un état fondamental $^4I_{9/2}$. Il en résulte que :

$$g = 0,727, \mu_{\text{eff}} = 3,61 \mu_B \text{ et } \mu_{\text{ord}} = 3,27 \mu_B.$$

Ces valeurs, trop élevées, ne correspondent pas aux valeurs expérimentales. Comme le couplage spin-orbite doit être fort on peut utiliser le couplage intermédiaire qui donne les valeurs suivantes :

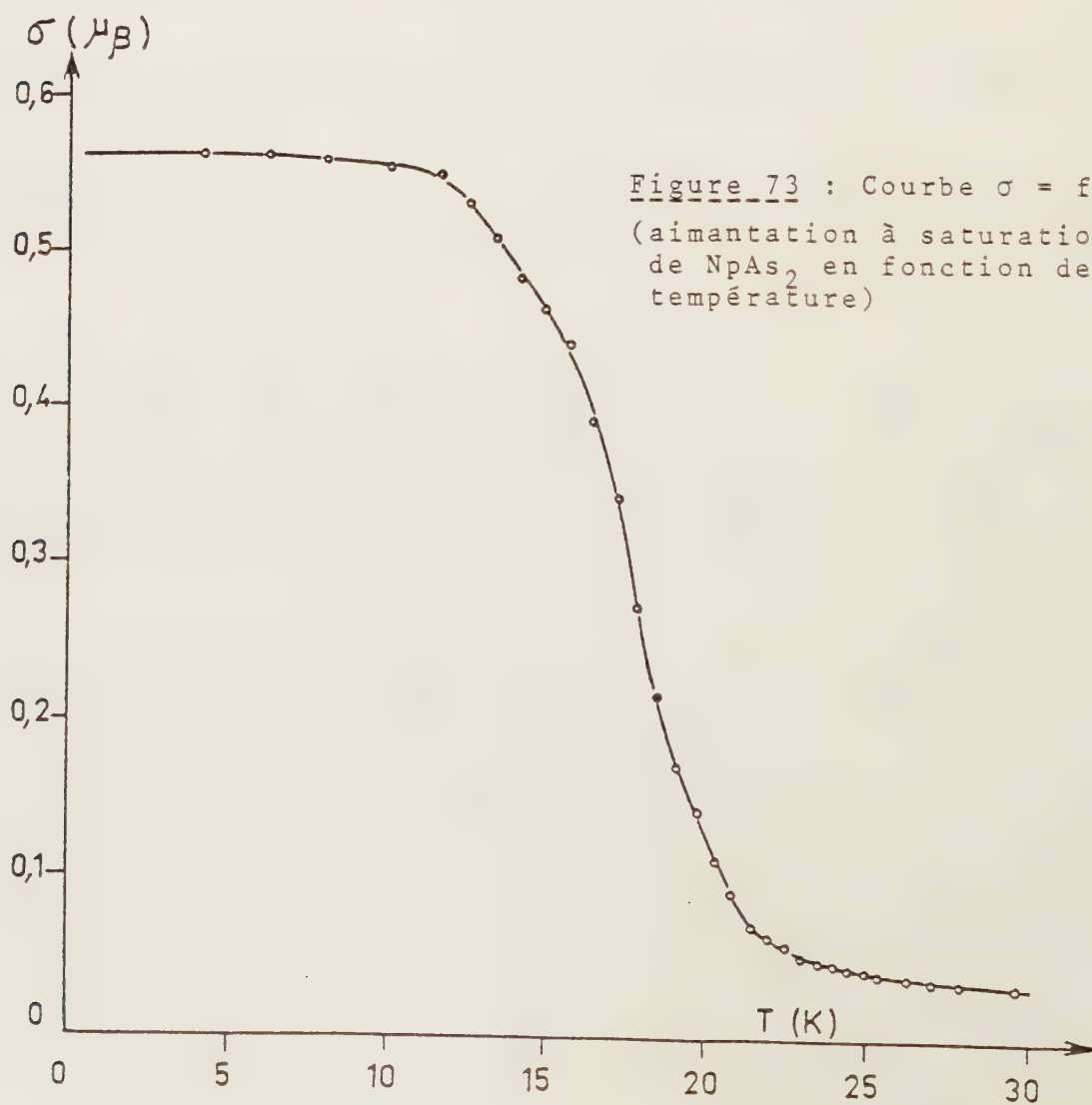
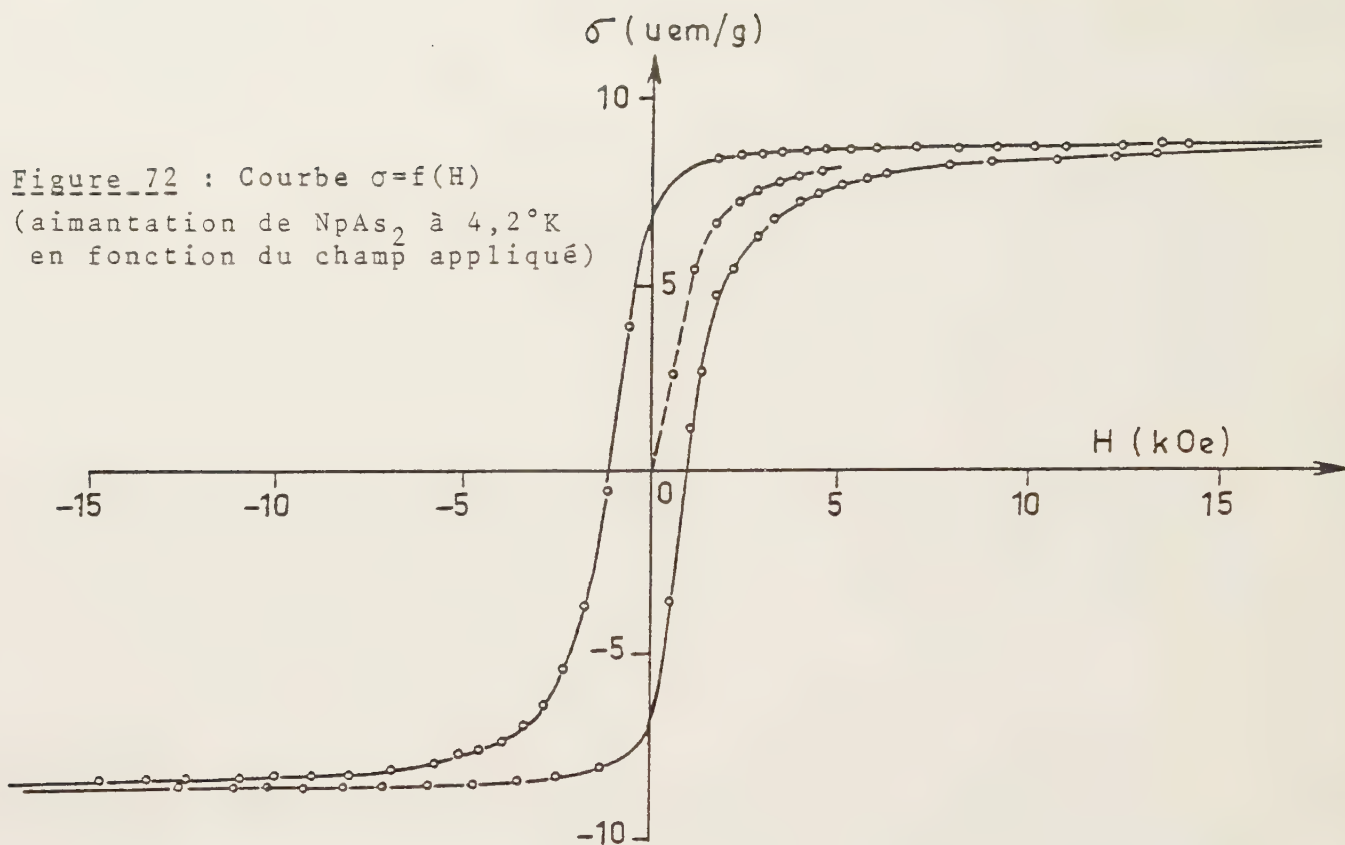
$$g = 0,766, \mu_{\text{eff}} = 3,81 \mu_B \text{ et } \mu_{\text{ord}} = 3,44 \mu_B$$

Ces résultats ne sont pas plus satisfaisants que les précédents

Comme l'environnement de Np est d'assez basse symétrie on ne peut utiliser les résultats théoriques établis sur des environnements octaédriques.

De plus si les zones paramagnétique ($T > 180^{\circ}\text{K}$) et ferromagnétique ($T < 22^{\circ}\text{K}$) semblent relativement simples, le domaine intermédiaire ($22 < T < 180^{\circ}\text{K}$) présente de nombreuses anomalies, une irréversibilité en température et un phénomène d'hystérésis dès 150°K qui croît pour 116°K et décroît vers 77 et 40°K .

La susceptibilité dépend donc fortement du champ et de la température, l'orientation des spins pouvant être facilement modifiée par le champ magnétique extérieur. Ainsi il peut exister plusieurs structures magnétiques qui expliqueraient la présence de toutes ces anomalies. Celles-ci se retrouvent dans la susceptibilité magnétique de Np As et Np P (pas d'ordre ferro.) dont l'étude a été effectuée par Lam [86]. Elles sont également présentes dans les susceptibilité



des ternaires Np As Y (Y = S, Se et Te) à 68, 140 et 180°K. Pour ces derniers, il existe également une zone ferromagnétique avec les températures de Curie suivantes :

30, 35 et 40°K respectivement.

Ce comportement magnétique complexe ne nous permet pas de conclure ni à la tétravalence de Np dans Np As₂ et Np As Y, ni à la trivalence des ions métalliques des monopictures de neptunium. Cependant on peut remarquer, dans cette dernière série de composés de structure Na Cl, le passage progressif de l'ordre ferromagnétique de Np N à l'ordre antiferromagnétique de Np Sb par l'intermédiaire des couplages antiferromagnétiques complexes de Np P et Np As.

De même aucune conclusion ne peut être tirée simplement de l'étude de la susceptibilité de Np Te₃, mais pour Np₃ Se₅ on observe un mélange Np⁴⁺ + 2 Np³⁺ [707].

II.2 - Ce-As₂.

Afin de comparer la susceptibilité de Np As₂ et des composés ternaires avec celles de composés semblables à électrons f a priori localisés, nous avons mesuré la susceptibilité magnétique de Ce As₂ en collaboration avec Haessler [1517].

Notre échantillon avait pour paramètres de maille les valeurs suivantes : (P 2₁/c)

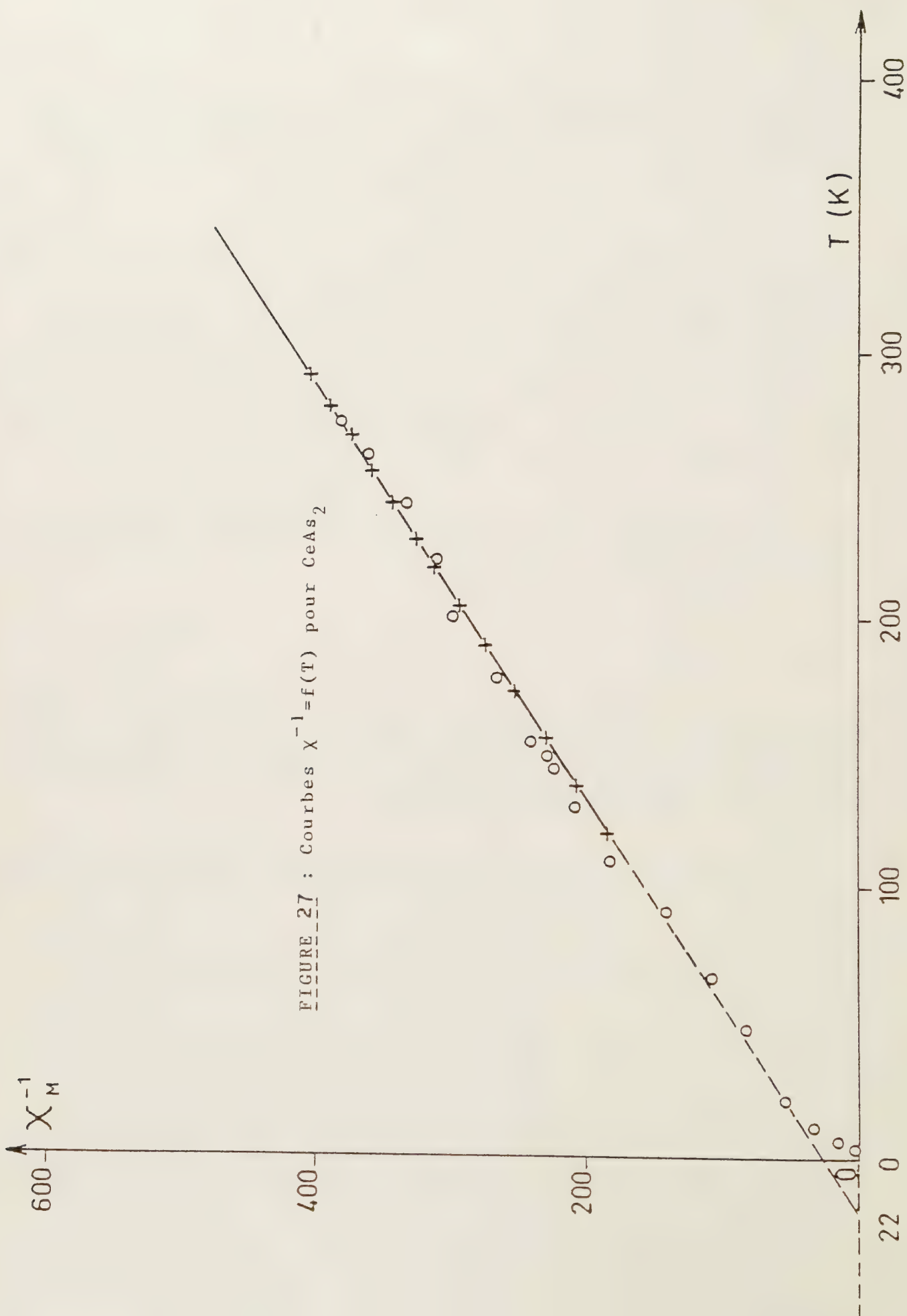
$$a = 4,139 \text{ \AA}, \quad b = 6,883 \text{ \AA}, \quad c = 10,56 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \beta = 107^\circ,3$$

Ces valeurs sont très proches de celles de Ono et al [357] :

$$a = 4,169 \text{ \AA}, \quad b = 6,871 \text{ \AA}, \quad c = 10,56 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \beta = 106^\circ,7$$

La susceptibilité suit la loi de Curie-Weiss avec les constantes suivantes :

$$\begin{aligned} \mu_{\text{eff. obs.}} &= 2,53 \mu_B / \text{atome Ce} \\ \theta_p &= -22^\circ\text{K} \quad (\text{fig. 27}) \end{aligned}$$



Cette valeur du moment effectif est en excellent accord avec celle obtenue selon le schéma de Russel-Saunders :

$$\mu_{\text{cal.}} = 2,56 \mu_B / \text{atome } \text{Ce}^{3+}$$

De plus l'existence d'un ordre magnétique (probablement ferro-magnétique) ne peut être écarté à 4,2°K. Des mesures de χ à des températures encore plus basses seraient nécessaires pour trancher cette question.

II.3 - Composés de plutonium. [152, 150]

Les mesures magnétiques des composés Pu As, Pu As Se et Pu As Te ont été effectuées dans le domaine de température : 4,2 - 300°K.

Pour Pu As on observe deux zones :

- l'une paramagnétique qui suit la loi de Curie-Weiss modifiée :

$$X = X_0 + \frac{C}{T - \theta_p} \quad \text{avec :}$$

$$X_0 = (330 \pm 50) 10^{-6} \text{ u e m /mole}$$

$$\theta_p = 128,8 \pm 0,1^\circ\text{K}$$

et d'où : $\mu_{\text{eff}} = 1,97 \pm 0,05 \mu_B$. (fig. 28)

- l'autre ferromagnétique qui présente des cycles d'hystérésis carrés et qui se sature très rapidement dans un champ magnétique de 1 kOe, contrairement aux composés de neptunium précédents ($H > 17 \text{ kOe}$).

Par extrapolation de l'aimantation spontanée au zéro absolu on obtient une aimantation à saturation de 6,11 u e m/g, soit $0,35 \mu_B/\text{mole}$ ou atome de Pu.

Le schéma de Russel-Saunders donne pour Pu^{3+} :

$$\mu_{\text{eff}} = 0,85 \mu_B \text{ et } \mu_{\text{ord.}} = 0,715 \mu_B.$$

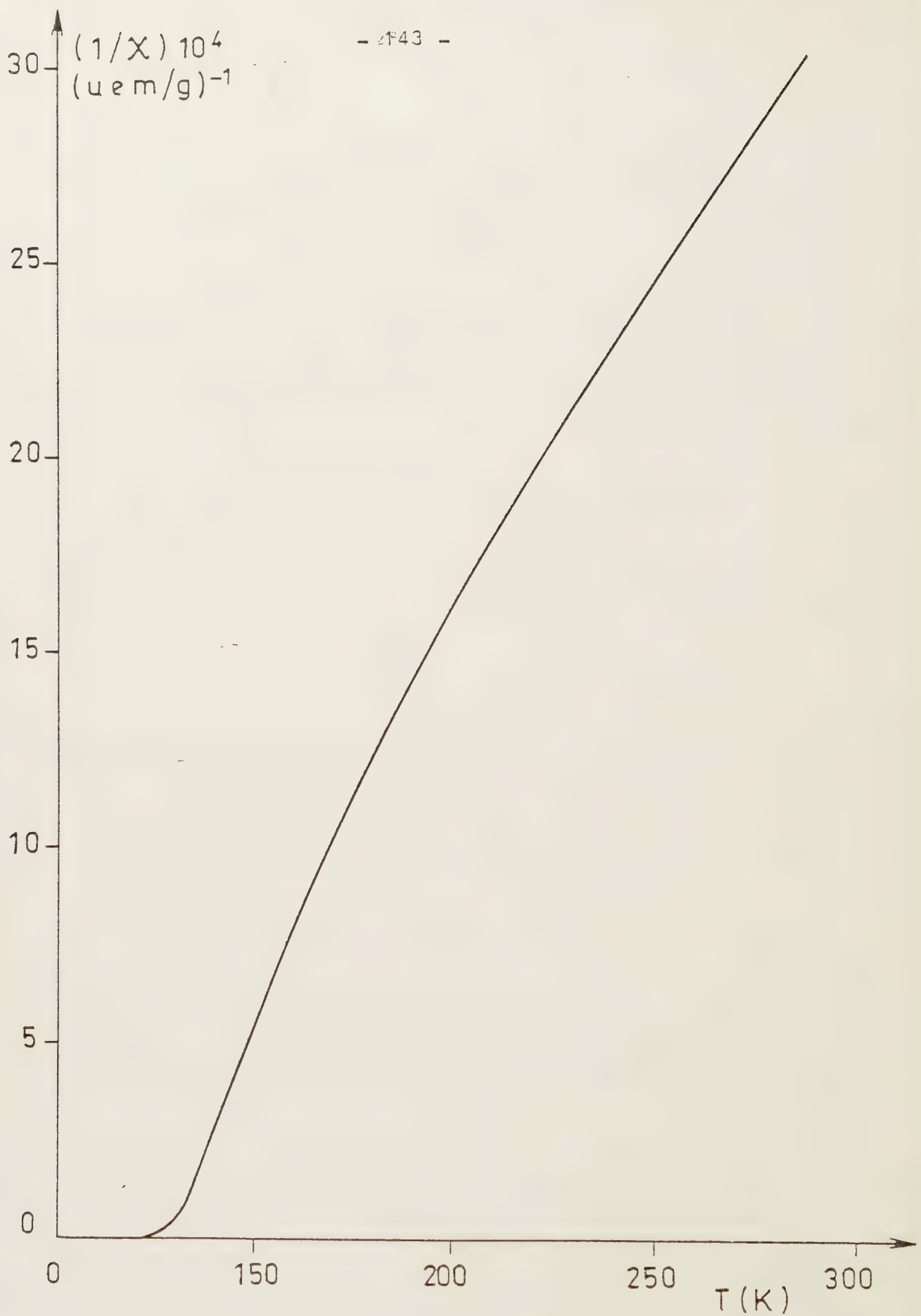


Figure 28 : Inverse de la susceptibilité magnétique de PuAs en fonction de la température.

tandis que le couplage intermédiaire conduit aux valeurs suivantes :

$$\mu_{\text{eff}} = 1,06 \mu_B \text{ et } \mu_{\text{ord.}} = 0,3 \mu_B$$

Ces dernières valeurs sont en excellent accord avec celles de l'expérience.

Donc, dans Pu As on peut conclure à la présence de cations trivalents (Pu^{3+} , $5f^5$, $J = \frac{5}{2}$); cependant les valeurs de la susceptibilité de Pauli (χ_0), des forces d'échange ($T_c = 129^\circ\text{K}$) et du champ cristallin sont très élevées. Le moment effectif observé est légèrement supérieur au moment théorique. Cet écart peut être dû au champ cristallin qui bloquerait une partie des moments et expliquerait la différence importante des moments ordonnés des deux couplages envisagés. En outre on peut expliquer cette valeur importante de χ_0 et la force de l'échange sur la base d'une délocalisation partielle des électrons $5f$.

Pour Pu As Se et Pu As Te deux domaines se distinguent également :

- le premier paramagnétique qui s'étend de la température ambiante jusqu'à 126°K pour Pu As Se et 125°K pour Pu As Te et obéit à la loi de Curie-Weiss modifiée : $X = X_0 + \frac{C}{T - \theta_p}$

avec : $X_0 = 5.10^{-4}$ uem/mole

d'où : $\mu_{\text{eff}} = 0,5 \mu_B$ pour Pu As Se entre 126 et 200°K
 $= 1,35$ " au dessus de 200°K

et : $X_0 = 4.10^{-4}$ uem/mole

d'où : $\mu_{\text{eff}} = 0,64 \mu_B$ pour Pu As Te

- à basse température ils sont ferromagnétiques (fig. 29) :

$T_c = 126^\circ\text{K}$ pour Pu As Se

$T_c = 125^\circ\text{K}$ pour Pu As Te

A $4,2^\circ\text{K}$ aucune tendance à la saturation ne se manifeste.

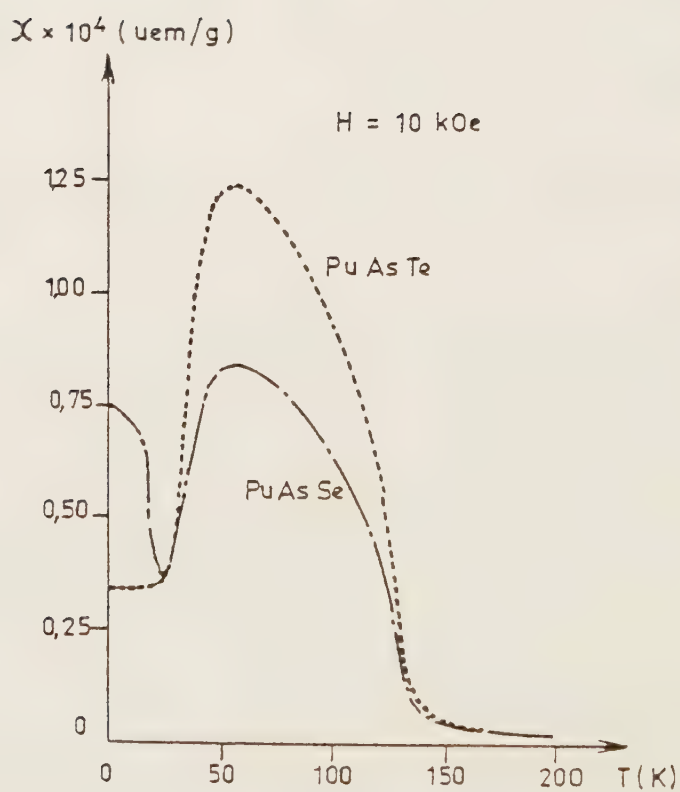
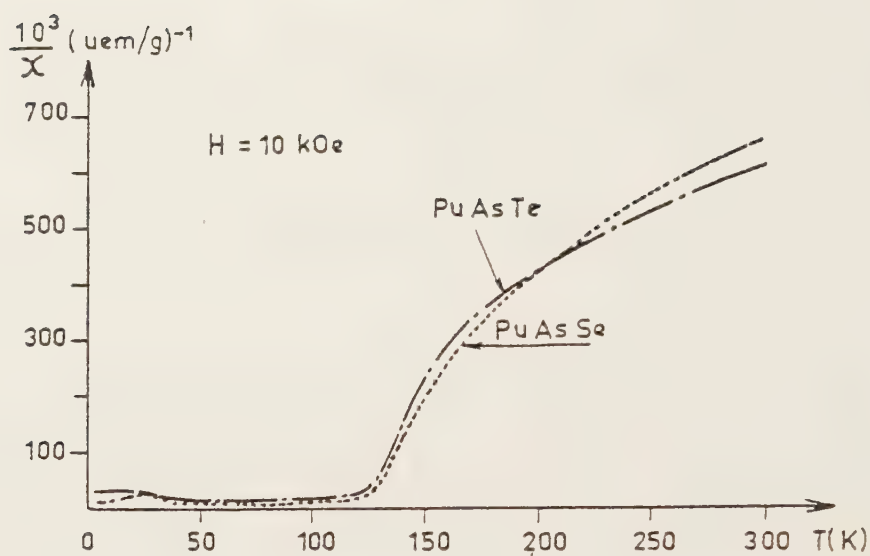


Figure 29 : Courbes $\frac{1}{\chi}$ et $\chi = f(T)$ de PuAsY ($Y = \text{Se}, \text{Te}$)

II.4 - Composés d'américium.

Les mesures de susceptibilité magnétique des composés d'américium et de curium ont été effectuées à Karlsruhe [153].

II.3.1 - Am₂N₃

Une mesure préliminaire sur un échantillon de 24,240 mg a montré qu'il existait une très forte dépendance en champ, d'environ 40%. L'extrapolation de χ_g à champ infini donne une valeur de : (fig. 30)

$$\begin{aligned} (\chi_g)_\infty &= 3,05 \cdot 10^{-6} \\ \text{soit } \chi_m &= (777 \pm 3) \cdot 10^{-6} \text{ uem/mole} \end{aligned}$$

Cette valeur est très proche de celles observées pour l'américium métal ($\chi_m = 783 \cdot 10^{-6}$ uem/mole) et pour les composés d'américium trivalent (Am^{3+} , 5 f^6).

Aucun ordre magnétique n'est observé.

II.3.2 - Am₂As₂

Aucune dépendance de la susceptibilité en fonction du champ appliqué n'est observée dans toute la gamme de température explorée (1,58 - 300°K).

Ce composé est paramagnétique avec une susceptibilité molaire relativement basse :

$$\chi_m = (550 \pm 5) \cdot 10^{-6} \text{ uem/mole pour } 130 < T < 300^\circ\text{K}$$

A très basse température, χ_m croît avec T et montre une transition antiferromagnétique à 13°K. (fig. 31).

Cette apparition d'ordre magnétique paraît surprenante compte tenu de la configuration probable 5 f^6 de Am^{3+} (J = 0).

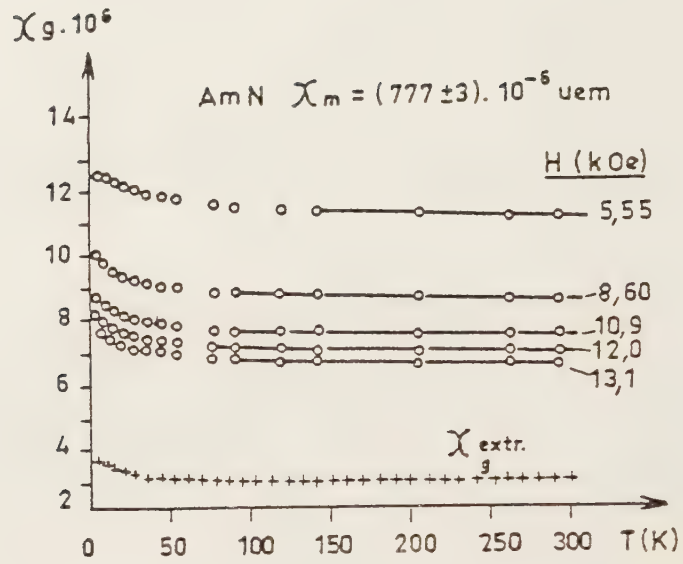


Figure 30 : Susceptibilité magnétique de AmN en fonction de la température.

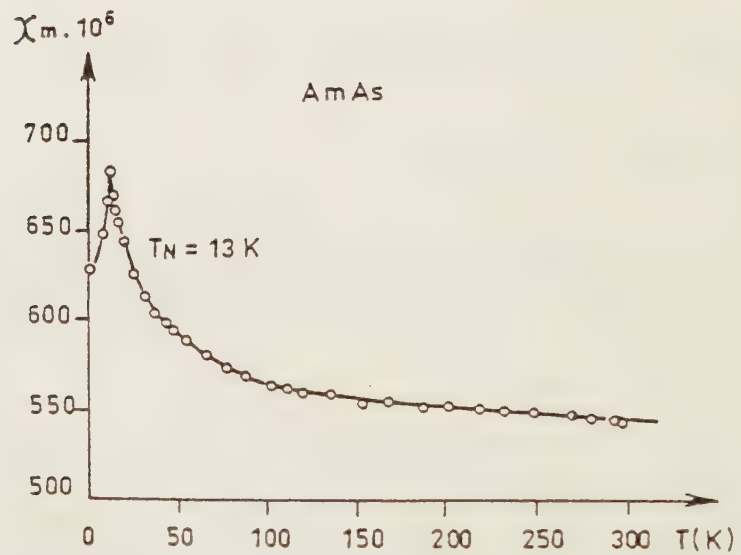


Figure 31 : Susceptibilité magnétique de AmAs en fonction de la température.

La susceptibilité magnétique de Am Sb est indépendante de la température (de 4 à 320°K, $\chi = 1250.10^{-6}$ uem/mole) et il en est de même pour Am N.

Nous avons tenté de vérifier la transition antiferromagnétique de Am As par une spectroscopie Mössbauer.

Dans les essais effectués à Strasbourg, les spectres ne révèlent aucune apparition d'ordre de 1,2 à 77°K, et ressemblent à ceux de Am Bi, tandis que l'ordre magnétique de $^{241}\text{Am O}_2$ vers 8°K (T_N) est confirmé. [154]

Une nouvelle préparation indépendante de Am As et l'étude physique de cet échantillon devraient être effectuées pour éclaircir ce problème.

II.5 - Composés de curium : Cm N et Cm As [153].

Les masses de produits utilisées sont respectivement 10,565 mg et 6,970 mg. Du fait de l'autoéchauffement dû à la radioactivité du curium, ces quantités sont suffisantes pour que l'on ne puisse pas atteindre 4,2°K au sein des composés, en effet on arrive seulement à 8,20 et 7,47°K respectivement.

Ces 2 composés sont ferromagnétiques (fig. 32 a, b, et c) à basse température et paramagnétiques au-dessus des températures de Curie. ($T_c = 105$ et 88°K resp.) (fig. 32 d, e, f). La loi de Curie-Weiss est suivie et conduit aux valeurs suivantes :

$$\mu_{\text{eff}} = 7,02 \pm 0,02 \mu_B \text{ pour Cm N}$$

$$\mu_{\text{eff}} = 6,58 \pm 0,01 \mu_B \text{ pour Cm As.}$$

Ces 2 valeurs sont nettement inférieures à celles obtenues pour les composés homologues de gadolinium ($7,87$ et $8,20 \mu_B$ pour $\mu_{\text{cal}} = 7,94 \mu_B$) et même à celle du curium métallique ($\mu_{\text{eff}} = 8,07 \mu_B$, Cm^{3+} , $5 f^7$). Cette différence peut être expliquée par les effets d'interaction du couplage spin orbite très fort.

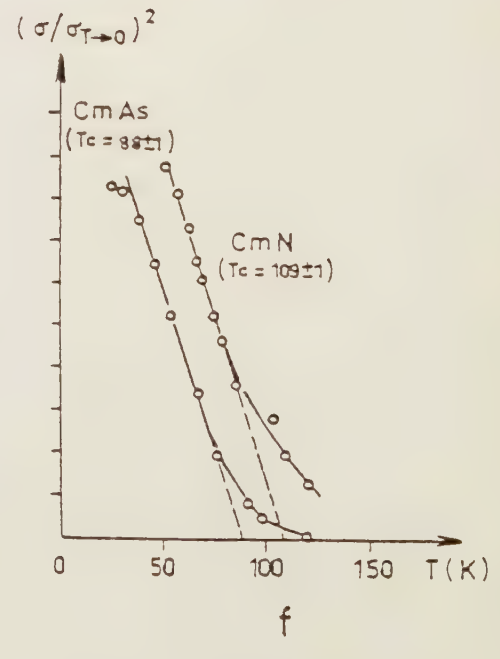
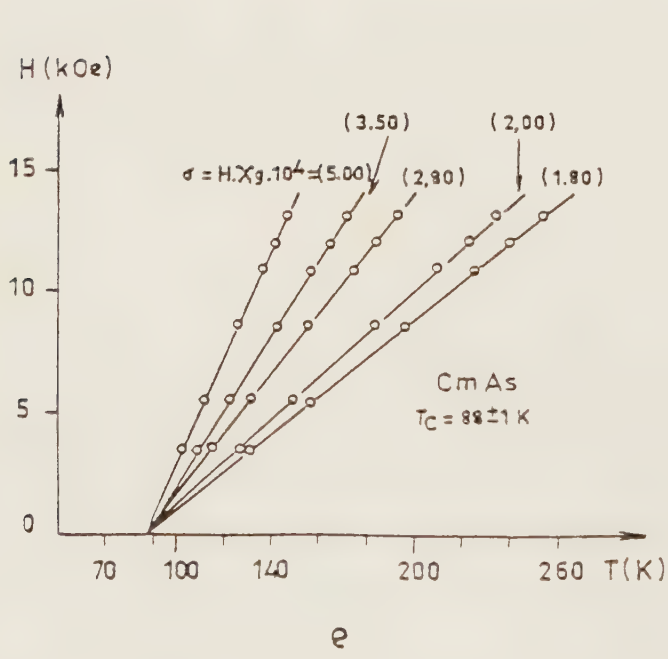
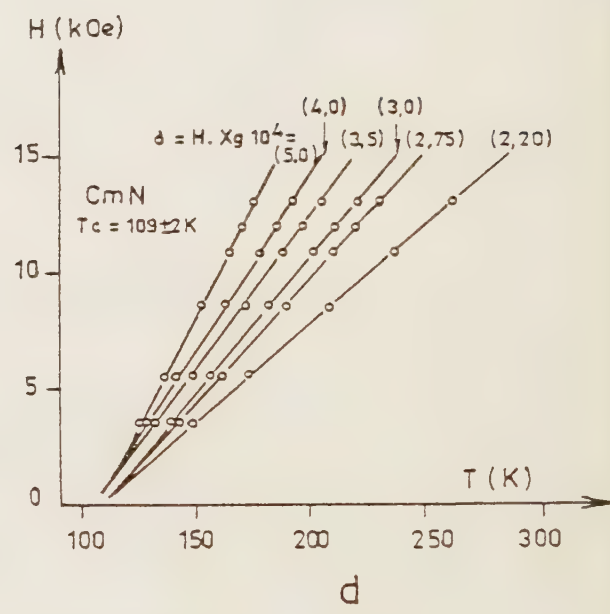
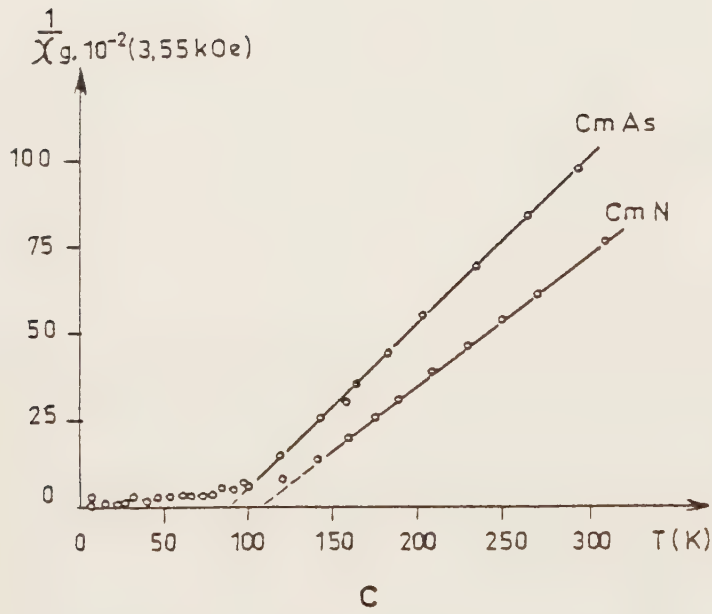
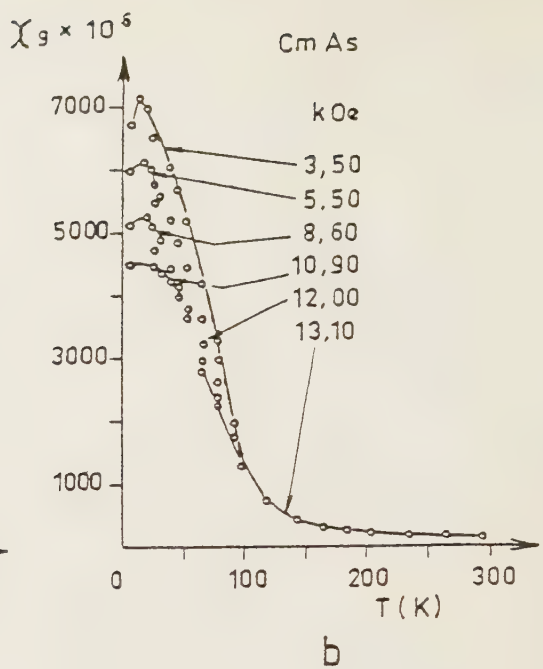
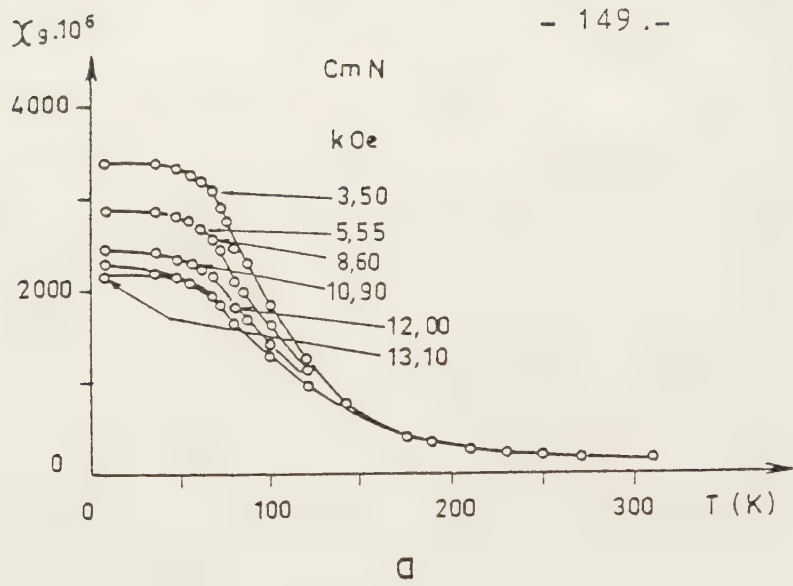


Figure 32 : Susceptibilités magnétiques de CmN et CmAs.

Remarquons que le moment observé pour Cm As est inférieur à celui de Cm N. De même pour l'américium la susceptibilité de Am As est inférieure à celle de Am N. Cette différence entre nitrures et arséniures pourrait correspondre à une covalence plus importante de l'arsenic.

CONCLUSION

Dans Ce As_2 le cérium est trivalent, et en général les terres rares vérifient bien le couplage Russel-Saunders. Quelques exceptions se manifestent : Ce N , les composés de Sm et Eu (paramagnétisme de Van Vleck), les monochalcogénures d'Ytterbium et Yb ...

Les électrons célibataires, responsables du magnétisme, se trouvent dans la sous-couche étroite $4f$, bien localisés et protégés par les électrons de valence.

Cependant si la zone paramagnétique paraît très simple, à basse température il apparaît très souvent plusieurs ordres magnétiques consécutifs (métamagnétisme) ou simultanés.

Pour les composés d'actinides légers chaque élément présente un caractère propre; Pa C , Pa As_2 et Pa Sb_2 [1557] sont plus ou moins fortement paramagnétiques avec une susceptibilité indépendante de la température. Les pnictures d'uranium (UX_2 , U_3X_4 et UX) sont également paramagnétiques, mais ils présentent des ordres antiferro et ferrromagnétiques à basse température. Les ions métalliques sont présumés être tétravalents ($5f^2$) et le couplage rendant compte de ces résultats dérive de celui de R K K Y (couplage utilisant les électrons de conduction).

Il en est de même des composés de neptunium, cependant à basse température ils présentent probablement des mélanges d'ordres magnétiques.

Les propriétés magnétiques des pnictures de plutonium semblent s'interpréter plus classiquement : le couplage intermédiaire convient généralement bien et les quelques anomalies peuvent s'expliquer en considérant une délocalisation partielle des électrons f .

Enfin dans les pnictures d'américium et de curium les éléments transuraniens sont probablement trivalents, mais l'existence d'une covalence assez marquée ne peut être exclue. En comparant les 2 couples étudiés $\text{AmN} - \text{AmAs}$ et $\text{CmN} - \text{CmAs}$, elle s'avère être plus importante dans les arséniures que dans les nitrures correspondants.

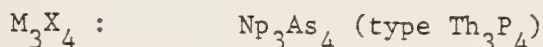
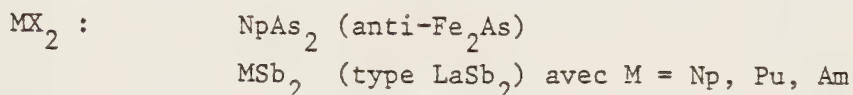
La remarque de Junod et al. selon laquelle un fort degré d'ionicité favoriserait un échange ferromagnétique dans les mono-pnictures de terres rares, peut être appliquée, avec précaution, aux composés homologues d'actinides. En effet, si nous considérons les ions U^{4+} et X^{3-} , les composés U_3X_4 sont au point de vue composition les plus aptes à posséder une participation ionique dans leurs liaisons par rapport aux mono- et dipnictures d'uranium. Ces derniers sont antiferromagnétiques alors que les composés U_3X_4 sont ferromagnétiques.

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons préparé des nouveaux composés d'éléments transuraniens du neptunium au curium et déterminé leurs caractéristiques cristallographiques.

Nous avons ainsi mis en évidence :

- des composés binaires appartenant aux systèmes M-X (M = éléments transuraniens, X = élément du groupe Vb) de formules :



MX (tous de type NaCl) avec M = Np, Pu, Am, Cm ; X = P, As, Sb, Bi

M_3X_4 (anti Th_3P_4) avec M = Pu, Am, et X = Sb.

- des composés ternaires :

MX₂Y (anti Fe_2As) avec M = Np, Pu, Am ; X = P, As, Sb, Bi et Y = S, Se et Te

M_2XY_2 (type $\text{La}_2\text{O}_2\text{Te}$) avec M = Pu, Am, Cm ; X = Sb, Bi et Y = O

L'étude cristallographique de ces composés des systèmes binaires nous permet dans un premier temps de confirmer l'existence de deux groupes d'actinides distincts :

- le groupe thorium uranium d'une part dans lequel les composés formés présentent souvent les mêmes compositions et les mêmes structures, les cations étant tétravalents.
- le groupe des transuraniens plutonium, américium et curium d'autre part dans lequel les composés s'apparentent le plus souvent à leurs homologues de terres rares, les cations étant trivalents.

Dans les pnictures binaires, le neptunium présente un comportement intermédiaire entre ces deux groupes et l'on trouve à la fois des composés de type uranium, tel NpAs_2 , et des composés de type terre rare tel NpSb_2 .

Dans les chalcogénures d'actinides et de lanthanides on tend vers une valence inférieure lorsque l'on passe du soufre au tellure ; il en est de même dans les pnictures lorsque l'on passe de l'azote à l'antimoine, c'est-à-dire lorsque l'électronégativité du ligand diminue et que sa taille augmente.

Les composés binaires d'actinides MX présentent la structure de type NaCl comme ceux de terres rares et on ne peut parler dans ce cas de différences structurales entre actinides et lanthanides : il en est vraisemblablement de même pour les composés ternaires MXY d'après les résultats préliminaires dont nous disposons sur la cristallographie de tels composés de terres rares.

Néanmoins, les différences des propriétés entre électrons 4f et 5f se manifestent dans ces composés isostructuraux lorsque l'on compare les variations de leurs paramètres de maille dans les deux séries. Pour les lanthanides nous observons la contraction 4f classique tandis que pour les actinides, il existe un minimum au niveau de l'uranium, les variations de paramètres de maille ressemblant alors à celle que l'on rencontre dans les métaux actinides ou les métaux des éléments d. La synthèse et la détermination des caractéristiques cristallographiques des mononitrides d'américium et de curium a permis de montrer que ces variations s'interprétaient de façon plus homogène en invoquant une délocalisation des électrons 5f des actinides, décroissant dans la série, plutôt qu'en faisant appel à des degrés d'oxydation mixtes des cations (par exemple un mélange Pu^{3+} - Pu^{4+} et Am^{3+} - Am^{2+}).

L'établissement des paramètres de maille des pnictures de curium a permis d'étendre l'échelle de délocalisation des électrons 5f jusqu'à cet élément où les électrons 5f sont considérés comme bien localisés. Conjointement à cette échelle, l'analyse des différences de paramètres de maille entre composés homologues et isostructuraux de thorium et d'uranium ($a_{\text{ThX}} - a_{\text{UX}}$ ou $a_{\text{ThXY}} - a_{\text{UXY}}$) / 156 / nous a permis de préciser les facteurs jouant un rôle dans le degré de délocalisation des électrons 5f.

Outre la distance actinide-actinide, facteur essentiel dans les composés d'uranium, de neptunium et de plutonium, les recouvrements entre orbitales f du cation et p de l'anion qui augmentent lorsque l'on passe de l'azote à l'antimoine, provoquent également une délocalisation des électrons f. Ces effets de covalence semblent devoir jouer un rôle prépondérant sur la délocalisation des électrons 5f des composés d'américium et de curium dans lesquels les recouvrement entre orbitales 5f-5f ou 5f-6d d'atomes voisins de métal sont négligeables.

Notons toutefois que l'amplitude de la délocalisation des électrons 5f pour ces deux éléments reste faible comparée à celle des éléments transuraniens qui les précèdent.

D'autre part, la synthèse des diantimoniures de transuraniens jusqu'à l'américium, isotopes de ceux de terres rares, nous conduit à supposer que dans ces composés des premières terres rares il y avait également une participation des orbitales 4f aux liaisons, c'est-à-dire une certaine délocalisation des électrons 4f ; il en est de même dans les composés ternaires LnSbTe .

Les mesures des susceptibilités magnétiques effectuées sur quelques uns de nos composés de transuraniens s'accordent généralement avec une localisation progressive des électrons 5f lorsque l'on passe du neptunium au curium.

Les moments magnétiques du mononitride et du monoarséniure de curium s'accordent bien avec des ions Cm^{3+} localisés, mais la diminution que l'on observe en passant de l'azote à l'arsenic traduit bien l'effet de covalence plus important avec ce dernier élément.

En ce qui concerne les composés d'américium où Am^{3+} présente la configuration $3f^8$ correspondant à $J=0$, le cas de AmAs n'est pas clair et une nouvelle étude, à partir d'un échantillon d'origine indépendante, serait nécessaire pour clarifier les propriétés magnétiques de ce composé.

Si les susceptibilités magnétiques des composés de plutonium s'interprètent bien à partir d'ions Pu^{3+} dans une configuration $5f^5$ et dans le couplage intermédiaire, les propriétés magnétiques des composés binaires ou ternaires de neptunium se sont révélées particulièrement complexes et les expériences de diffraction neutronique seront certainement indispensables pour résoudre les différentes structures magnétiques qui apparaissent dans ces composés.

Contrairement à ces structures magnétiques complexes, les structures cristallographiques dont l'étude est reportée en partie annexe, s'avèrent être assez simples puisque ces composés sont quadratiques de type anti Fe_2As .

D'ailleurs, nous avons montré que la plupart des structures des pnictures et chalcogénures d'actinides et de terres rares, de composition voisine ou égale à 1:2, s'apparentent aux structures des types anti- Fe_2As et PbFCl . Celles-ci se caractérisent par l'alternance de feuillets et de couches planes, mais se différencient par la nature et les propriétés physicochimiques de ces couches planes et de ces feuillets. Les autres structures rencontrées dans ces systèmes se rattachent à celles-ci très souvent par de simples glissements d'atomes, de plans d'atomes ou de feuillets entiers tout en conservant la même alternance. L'antiprisme d'Archimède constitue le motif de base du mode d'empilement des polyèdres de coordination des atomes métalliques. Les feuillets d'antiprismes d'Archimède sont plus ou moins épais, relâchés selon le composé, et forment ainsi des feuillets tétraédriques ou pyramidaux alternés avec de simples ou doubles couches d'atomes non métalliques.

Plus éloignées, des structures telle que celle du type PbCl_2 restent néanmoins reliées à nos structures de référence (anti Fe_2As et PbFCl) par un sous-motif commun mais disposé de manière très différente de sorte que les feuillets et les plans n'existent plus ; seuls des canaux présentent alors une individualité marquée.

De plus, certains composés de formule différente (composition 1:3, 2:5 et 2:3) adoptent des structures lamellaires que nous avons reliées à nos structures de référence, PuTe_3 et Ce Bi O S_2 .

Cette extension des structures des types anti- Fe_2As et PbFCl recouvre ainsi de grands domaines cristallographiques s'étendant jusqu'aux structures CaF_2 , NaCl , NiAs ... Ceci reflète la grande souplesse de ce type de structure, encore moins rigide que les structures pyrochlore et pérovskite / 157 -160/.

Ainsi, nous avons regroupés la quasi-totalité des structures des composés AB_2 rencontrées dans l'étude des systèmes $(\text{An}, \text{Ln})-(\text{X}, \text{Y})$ et que l'on peut décrire de prismes trigonaux soit d'antiprismes d'Archimède.

Enfin, (en partie annexe) l'étude de l'auto-irradiation de quelques pnictures de transuraniens nous indique que la loi d'expansion du paramètre de maille en fonction du temps, habituellement admise dans la littérature, convient assez bien pour les petits anions, mais qu'elle est de plus en plus mal adaptée lorsque l'on passe de phosphore à l'antimoine. Il apparaît pour les composés à anions volumineux une oscillation d'amplitude relativement élevée compte tenu de l'accroissement total de la valeur du paramètre de maille.

Néanmoinscette expansion ne peut, contrairement à la délocalisation des électrons 5f, expliquer l'allure des courbes de variation des paramètres de maille en fonction du nombre atomique.

PARTIE ANNEXE

Cristallographie des dipnictures et dichalcogénures de
terres rares et d'actinides

Auto-irradiation des pnictures de transuraniens

Diffractogrammes de rayons X.

CRISTALLOGRAPHIE DES
DIPNICTURES ET DICHALCOGENURES
DE TERRES RARES ET D'ACTINIDES

INTRODUCTION

Nous avons déjà mentionné l'importance des distances métal-métal sur les propriétés des composés d'actinides, mais l'existence de chaînes de métal ou de feuillets par opposition à celle de paires d'atomes est évidemment essentielle pour les phénomènes de conductivité.

Le degré de délocalisation des électrons 5f des actinides dans leurs composés paraît de plus en plus être une donnée essentielle des propriétés physiques, cristallographiques et magnétiques et de façon plus générales de la structure électronique de l'actinide. Il est important pour pouvoir mieux le comprendre, d'étudier les divers facteurs qui l'influencent.

Outre la distance métal-métal dont Hill a montré le rôle, et la nature de l'élément non métal qui lui est associé, la structure cristalline est certainement un facteur important qui détermine la délocalisation des électrons 5f : en effet, selon la géométrie du polyèdre de coordination des ions actinides entourant un anion, différents types d'hybridation seront plus ou moins faciles, et les recouvrements f-d entre atomes d'actinides voisins seront d'autant plus aisés.

De même, selon la disposition des anions autour d'un cation, des recouvrements mutuels d'orbitales conduisant à une liaison covalente seront plus ou moins faciles. Les pnictures et surtout les chalcogénures d'actinides présentent des compositions et des structures cristallines très variées, mais les polyèdres de coordination autour des cations révèlent tous une certaine similitude.

Il nous a donc paru intéressant d'étudier les différents types d'empilement d'atomes rencontrés dans ces structures ou dans des structures voisines de façon à pouvoir suivre les déformations qui conduisent d'une structure à l'autre.

Parmi les dipnictures et les dichalcogénures de terres rares et d'actinides, beaucoup d'entre eux cristallisent en adoptant la structure du type anti- Fe_2As (symétrie quadratique). D'autres composés possèdent, en général, des structures de plus basse symétrie que l'on peut cependant relier facilement à la précédente.

Il en est de même pour les composés ternaires MXY dans lesquels les anions pinctogènes (X) et chalcogènes (Y) se cotoient.

La plupart de ces structures rencontrées (anti- Fe_2As , PbFC1 , déformations correspondantes) présentent les caractères distinctifs des structures dites lamellaires [105], en particulier :

- l'existence d'un axe cristallographique privilégié à partir duquel peut être décrit l'édifice cristallin. La présence de cet axe se décèle par des plans de clivage facile perpendiculaires à l'axe, ou par le mécanisme de croissance cristalline (PuSb_2).
- l'existence d'une entité structurale exprimant une liaison chimique grandement développée dans deux directions de l'espace par rapport à la troisième, c'est à dire un feuillet structural plan.
- la possibilité d'insérer entre les feuillets une grande variété de substances (des ions positifs ou négatifs si la charge électrique globale du feuillet est respectivement négative ou positive, d'autres feuillets, des molécules neutres ...)

Si les composés tels que CdI_2 , MoS_2 , C graphite ... représentent des substances typiquement lamellaires, les composés des systèmes étudiés, appartiennent également à ce genre de substances, plus ou moins suivant le cas envisagé.

Dans un premier temps nous allons décrire la structure de type anti- Fe_2As et celle de type PbFC1 que nous considérerons comme nos structures de base ou de référence.

Dans un deuxième paragraphe nous présenterons les différentes déformations rencontrées dans nos systèmes binaires ou ternaires.

Ensuite dans une troisième étape nous envisagerons les structures qui ne sont pratiquement plus lamellaires, mais qui peuvent dériver de nos structures de base. Ces deux parties précédentes s'appliqueront séparément à chacune de nos structures de référence et s'intéresseront essentiellement aux composés de stoechiométrie exacte ou voisine de la composition 1:2 ou 2:1.

Enfin dans un dernier paragraphe nous présenterons ensemble tous les composés lamellaires de stoechiométrie quelconque, appartenant aux systèmes envisagés.

I - STRUCTURES DES TYPES ANTI-Fe₂As ET PbFC1

I.1 - Structure du type anti-Fe₂As

Nous prendrons comme exemple type UAs₂ [67]. L'ensemble des raies de diffraction de rayons X de ce composé est caractéristique d'une maille quadratique de groupe d'espace P4/nmm (ou D_{4h}⁷) qui contient deux formules UAs₂ :

a = 3,959 (Å) et c = 8,123 (Å) préparé à 580°C.

Les positions atomiques sont :

As(I) en 2 (a) 0, 0, 0 ; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0

As(II) en 2 (c) 0, $\frac{1}{2}$, x ; $\frac{1}{2}$, 0, $\bar{x}$ avec x = - 0,359

U en 2 (c) 0, $\frac{1}{2}$, y ; $\frac{1}{2}$, 0, $\bar{y}$ avec y = 0,282

On ne relève qu'une seule condition d'extinction :

h + k ≠ 2n pour h k 0 (conditions de diffraction du plan de glissement n).

Dans cette structure représentée par la figure 33, on peut noter la présence d'une couche plane très compacte formée par les anions en position 2 (a). La distance enregistrée entre deux atomes (plus proches voisins) de ce plan (As)_n (2,80 Å) implique nécessairement une forte interaction atomique, se traduisant par des liaisons à caractère covalent dominant. Ce phénomène se manifeste d'ailleurs de façon croissante avec la taille de l'anion (Sb, Bi).

Dans cette structure tous les cations sont entourés par 9 anions (4 As(I), 4 As(II) et 1 As(II)) qui déterminent un polyèdre ayant pour axe de symétrie l'axe d'ordre 4 de la maille,

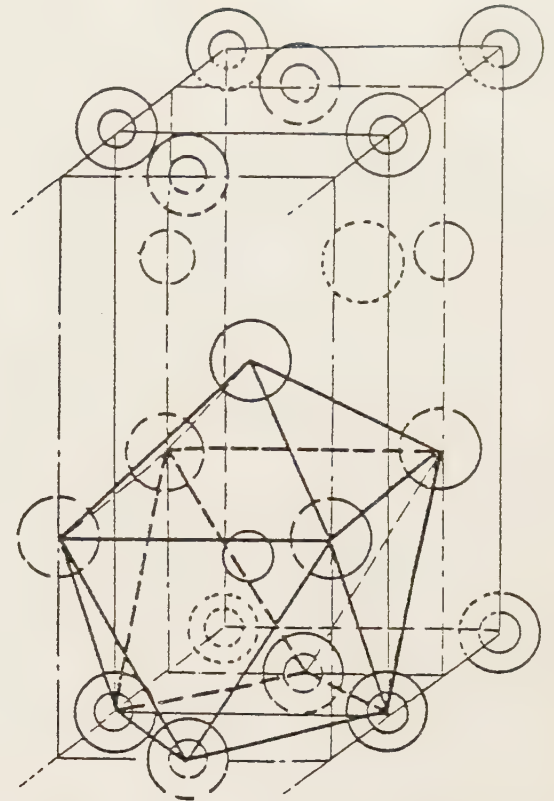
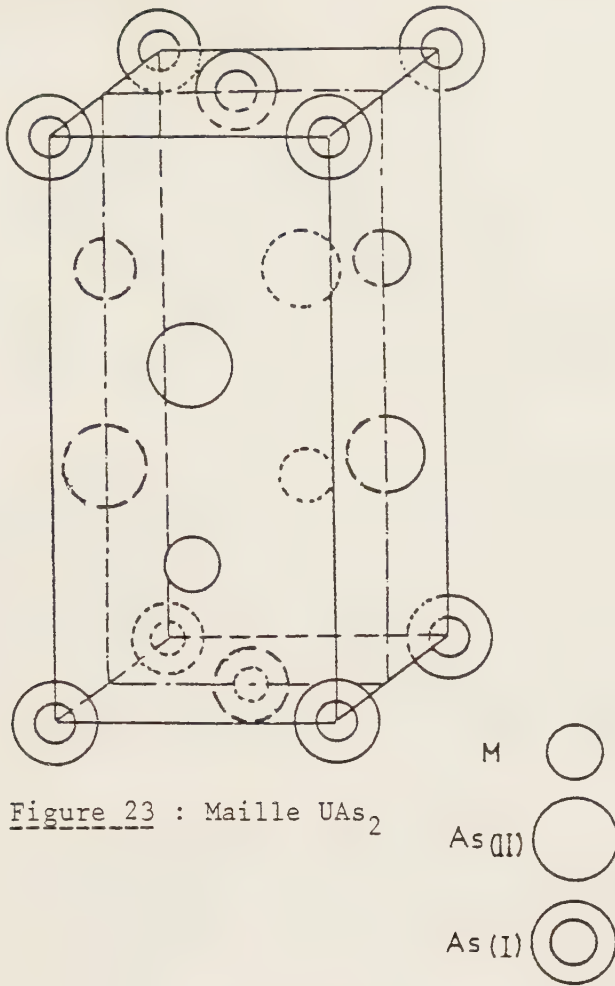


Figure 24 : Environnement des cations

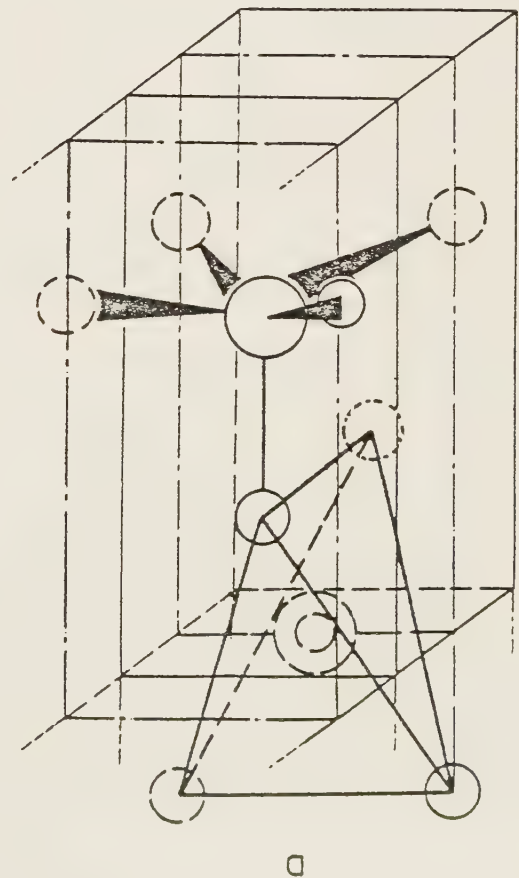
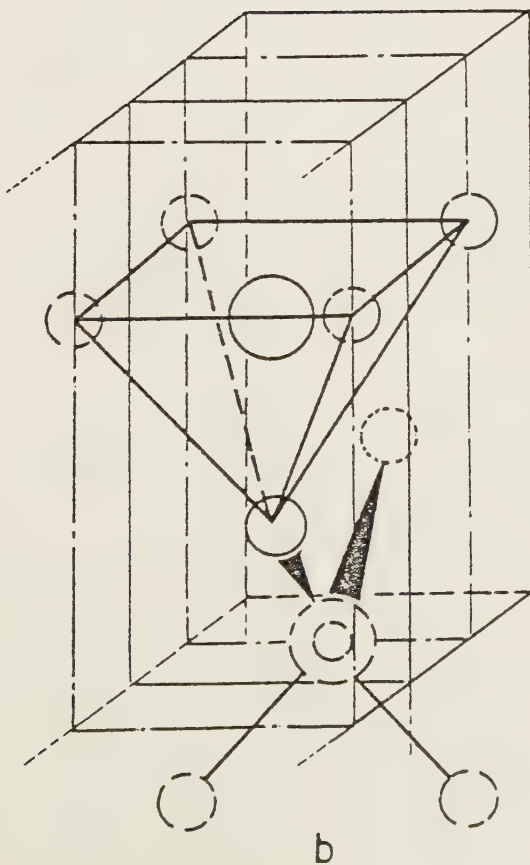


Figure 25 : Environnement des anions

les 2 groupes de 4 anions formant 2 carrés plans parallèles entre eux, perpendiculaires à l'axe 4 et décalés de 45° l'un par rapport à l'autre (antiprisme d'Archimède), le dernier atome Am(II) restant sur l'axe 4 à une distance du cation voisine de celles données par les autres anions ($2,91 \text{ \AA}$ et $3,03 - 2,87 \text{ \AA}$) (fig. 34) (symétrie ponctuelle $C 4 v$).

Cependant contrairement aux cations, les anions se répartissent dans 2 sites très différents. Les atomes As(I) (situés dans la base de la maille) sont entourés de 4 atomes de Np seulement (tétraèdres) (fig. 35 a) alors que les atomes As(II) sont entourés par 5 Np plus proches voisins équidistants formant une pyramide à base carrée de côté a (fig. 35 b).

I.2 - Structure PbFC1 et comparaison avec celle du type anti-Fe₂As.

Le type PbFC1 correspond à un réseau quadratique contenant deux formules MX_2 ou $MX Y$ par maille, en apparence identique au précédent. On retrouve la même disposition globale des atomes, les mêmes polyèdres de coordination avec toujours 2 sites anioniques différents cristallographiquement. Mais les paramètres x et y, ainsi que le rapport $\frac{c}{a}$, sont différents de ceux que l'on observe pour les composés du type anti-Fe₂As; ceci modifie considérablement les distances interatomiques et en particulier les distances cation-cation.

Examinons donc de manière plus approfondie les différences entre ces 2 structures et leurs conséquences.

Les groupes spaciaux sont identiques et les atomes occupent les mêmes positions atomiques dans les deux structures types, mais on note des variations de paramètres de position :

pour le type PbFC1 :

$$0,63 \leq x \leq 0,70$$

$$0,13 \leq y \leq 0,23$$

$$\frac{c}{a} < 2 \quad \text{en général}$$

pour le type anti-Fe₂As :

$$0,61 \leq x \leq 0,72$$

$$0,25 \leq y \leq 0,37$$

$$\frac{c}{a} > 2$$

Compte tenu des dimensions de la maille cristalline le plus petit des 2 métalloïdes (X dans MXY) occupe toujours le plan de base de la maille (face xoy) c'est à dire la position 2 (a) dans lequel il est entouré par 4 plus proches voisins X équidistants formant un carré de côté a. X représente en général les éléments pnictogènes (N, P, As, Sb, Bi), Ge, Si, H et O tandis que Y représente les éléments chalcogènes et halogènes.

De part et d'autre de cette couche les atomes métalliques, entourés par 4 atomes X et 5 atomes Y, se disposent de manière à ce que chaque atome X soit au centre d'un tétraèdre régulier tandis que les atomes Y forment une double couche entre les atomes métalliques. Toutes les distances interatomiques sont en général compatibles avec l'existence d'ions en particulier les distances X - Y, ce qui n'était pas le cas de (As(I) - As(I)) dans U As₂.

En portant les rapports axiaux c/a en fonction de y, Flahaut [99] a montré que les composés M X Y se répartissaient en deux régions distinctes. (fig. 36).

La région I est occupée par les composés de type anti-Fe₂As et la région II par ceux du type PbFC1.

Outre leur différence structurale, ces deux groupes se distinguent aussi par leurs propriétés physico-chimiques :

a/' Composés de structure PbFC1 -

- Les liaisons sont essentiellement ioniques car les métalloïdes X et Y et les métaux M sont fortement électro-négatifs et électro-

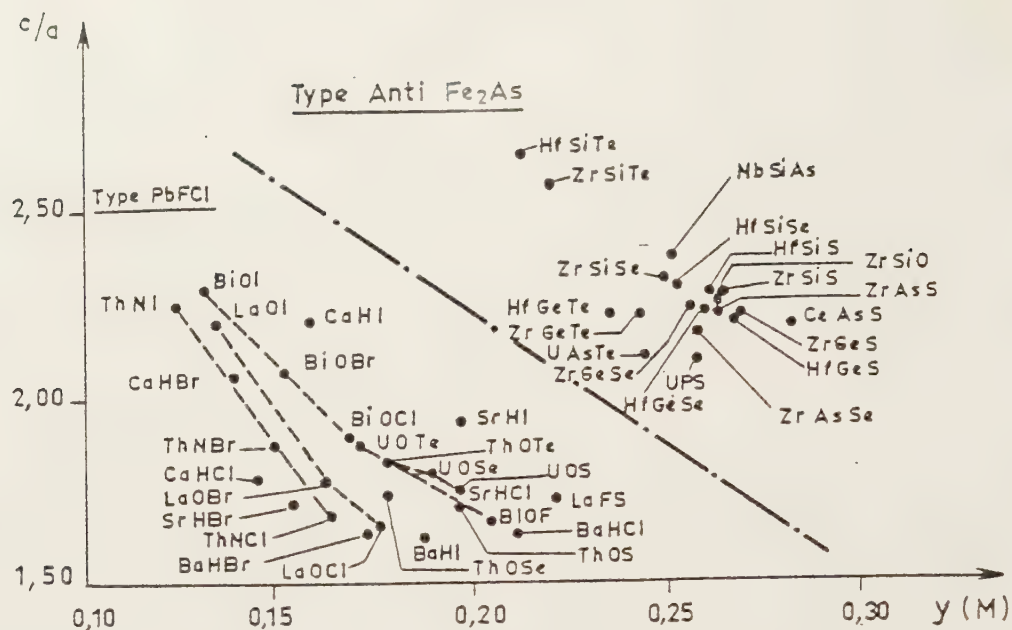


Figure 26 : Représentation pour les composés décrits dans le type PbFCl, de c/a en fonction de $y(M)$ (d'après Flahaut/99/)

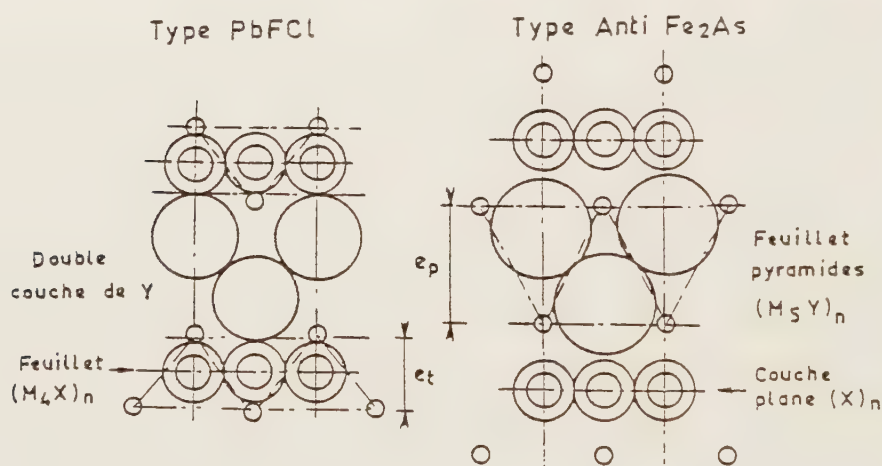


Figure 27 : Comparaison des types PbFCl et anti- Fe_2As

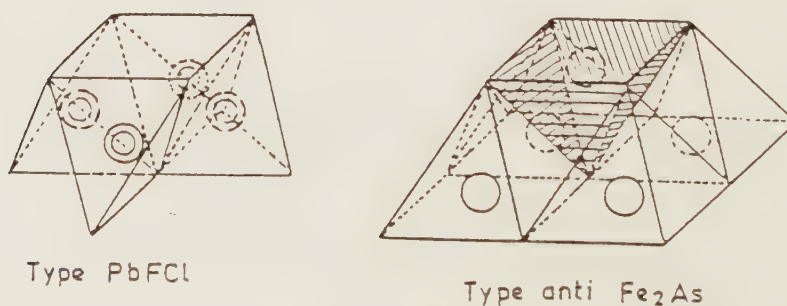


Figure 28 : Groupement des polyèdres de coordination dans les feuillets $[MX]_n$, de tétraèdres M_4X du type PbFCl et dans les feuillets $[MY]_n$ de pyramides M_5Y du type anti- Fe_2As .

positifs respectivement; les distances interatomiques que l'on y rencontre sont compatibles avec la présence de cations et d'anions.

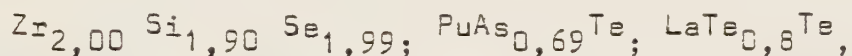
- On observe une exacte compensation des charges entre anions et cations.

- Ces composés sont stoechiométriques.

b/ Composés du groupe anti- Fe_2As .

- Dans les couches planes 2 (a) les distances anion-anion ne sont que peu supérieures à celles observées dans les éléments eux-mêmes (ex. As-As varie de 2,56 à 2,95 Å selon le composé et vaut 2,51 Å dans l'arsenic élémentaire rhomboédrique) : les liaisons dans ce plan sont donc essentiellement covalentes.

- Ces composés présentent souvent une non-stoechiométrie importante. Les lacunes se créent préférentiellement en position 2 (a); on rencontre par exemple les compositions suivantes :



cette dernière composition étant confirmée par des mesures d'intensités des raies de diffraction des rayons X [947].

- Dans ces composés il n'y a pas de compensation exacte des électrons de valence des cations et des anions, et Hulliger a montré que de tels composés (ThAsS , UAsS , ...) présentaient une conductivité métallique et un très petit coefficient Seebeck [927].

I.3 - Représentation en feuillets.

Comme l'ont montré Caro et Flahaut on peut considérer ces deux structures comme constituées de feuillets de tétraèdres ou de pyramides d'atomes métalliques alternés avec de simples ou doubles couches de métalloïde.

Dans les composés de type $PbFC1$ les feuillets de tétraèdres ($M_4 X$) sont alternés avec des doubles couches du second métal-loïde Y , tandis que pour ceux de type anti- Fe_2As on observe des feuillets pyramidaux ($M_5 Y$) $_n$ alternés avec de simples couches planes (X) $_n$ (fig. 37).

Dans les tableaux XII et XL, nous avons calculé pour chaque composé pour lequel nous connaissons bien tous les paramètres de position atomique, les épaisseurs de ces feuillets.

Il s'avère que pour tous les composés isotypes de $PbFC1$ l'épaisseur du feuillet ($M_4 X$) $_n$ est relativement faible par rapport à l'espace laissé entre 2 feuillets consécutifs, occupé par la double couche Y ($c-e_t$). De plus on peut remarquer que e reste sensiblement constant quel que soit l'anion Y pour les séries de composés $MX Y$ ayant les mêmes X et M , car les grandeurs y et $\frac{c}{a}$ varient en sens contraire (ex. $ViOY$ avec $Y = F, Cl, Bi$ et I

$$\begin{array}{llll} e_F \rightarrow I & = & 2,59 & \longrightarrow 2,41 \overset{\circ}{\text{\AA}} \quad (e_t) \\ y \quad " & = & 0,21 & \longrightarrow 0,13 \overset{\circ}{\text{\AA}} \\ c/a \quad " & = & 1,66 & \longrightarrow 2,29 \overset{\circ}{\text{\AA}} \end{array}$$

Au contraire les feuillets de pyramides ($M_5 Y$) des composés isotypes de anti- Fe_2As sont en général assez épais pour les composés ternaires ($e_p = 3,5 - 5,5 \overset{\circ}{\text{\AA}}$) et relativement plus minces que les composés binaires ($e_p = 2,0 - 2,8 \overset{\circ}{\text{\AA}}$). Toutefois l'individualité caractéristique de cette structure réside avant tout dans l'existence de liaisons courtes qui réunissent les atomes X dans la couche (X) $_n$, qui ainsi différencie nettement cette couche du reste de la maille.

La figure 38 représente le groupement de polyèdres de coordination dans les feuillets ($M_4 X$) $_n$ et ($M_5 Y$) $_n$.

TABLEAU - XII

Composés MX_Y appartenant au type PbFCI "Vrai"

M X Y	a (Å)	c (Å)	c/a	y	x	e _t (Å)	c-e _t (Å)
Ca H Cl	3,851	6,861	1,782	0,146	0,695	2,003	4,858
Ca H Br	3,858	7,911	2,050	0,140	0,67	2,215	5,696
Ca H I	4,071	8,941	2,196	0,16	0,675	2,861	6,080
Sr H Cl	4,100	6,961	1,698	0,199	0,66	2,770	4,191
Sr H Br	4,254	7,290	1,714	0,155	0,68	2,259	5,030
Sr H I	4,371	8,450	1,933	0,20	0,70	3,380	5,070
Ba H Cl	4,408	7,202	1,634	0,215	0,65	3,097	4,105
Ba H Br	4,564	7,428	1,628	0,175	0,67	2,599	4,868
Ba H I	4,828	7,867	1,622	0,19	0,68	2,989	4,878
La O C*	4,119	6,883	1,671	0,178	0,635	2,450	4,433
La O Br*	4,159	7,392	1,777	0,164	0,635	2,425	4,967
La O I*	4,144	9,126	2,202	0,135	0,660	2,464	6,662
Pu O Cl	4,012	6,792	1,692	0,18	0,64	2,445	4,377
Pu O Br	4,022	7,571	1,882	0,16	0,64	2,423	5,148
Pu O I	4,042	9,169	2,268	0,13	0,67	2,384	6,785
La F S*	4,04	6,97	1,725	0,226	0,643	3,150	3,820
Th O S	3,963	6,746	1,702	0,200	0,647	2,698	4,048
Th O Se	4,038	7,03	1,740	0,18	0,63	2,531	4,499
Th O Te	4,118	7,549	1,833	0,18	0,63	2,718	4,831
U O S	3,843	6,694	1,741	0,200	0,638	2,678	4,016
U O Se	3,908	6,996	1,790	0,192	0,627	2,704	4,292
U O Te	4,004	7,491	1,870	0,173	0,629	2,592	4,899
Th N Cl	4,097	6,895	1,682	0,165	0,635	2,275	4,620
Th N Br	4,110	7,468	1,817	0,151	0,637	2,255	5,213
Th N I	4,107	9,242	2,250	0,124	0,668	2,292	6,950
Bi O F	3,748	6,224	1,660	0,208	0,65	2,5892	3,635
Bi O Cl	3,891	7,369	1,893	0,170	0,645	2,5055	4,863
Bi O Br	3,916	8,077	2,062	0,154	0,653	2,488	5,569
Bi O I	3,985	9,129	2,290	0,132	0,668	2,411	6,718

* On ne reproduit ici que le premier terme de chaque famille de composés.

TABLEAU XL.

Composés MXY, MX₂ et MY₂ décrits dans le type anti-Fe₂As

M X Y	a (Å)	c (Å)	c/a	y	x	X-X(Å)	e _p	c-e _p
Zr As S	3,62	8,04	2,22	0,2704	0,6206	2,56	3,696	4,348
Zr As Sc	3,74	8,10	2,17	0,2647	0,6210	2,65	3,812	4,288
Zr As Te	3,82	8,17	2,14	0,2599	0,6192	2,70	3,922	4,248
U P S	3,913	7,981	2,093	0,265	0,65	2,69	3,751	4,230
U As Te	4,167	8,764	2,103	0,25	0,64	2,95	4,382	4,382
Zr Si O	3,52	7,93	2,25	0,270	0,625	2,49	3,648	4,282
Zr Si S	3,544	8,055	2,273	0,271	0,622	2,51	3,689	4,366
Zr Si Se	3,623	8,365	2,309	(0,256 0,2574	0,626 0,6219	2,56 2,56	4,065	4,300
Zr Si Te	3,692	9,499	2,573	0,225	0,636	2,61	5,224	4,275
Zr Ge S	3,626	8,019	2,212	0,276	0,622	2,56	3,593	4,426
Zr Ge Se	3,706	8,271	2,232	0,263	0,620	2,62	3,910	4,351
Zr Ge Te	3,866	8,599	2,224	0,249	0,628	2,73	4,317	4,282
Hf Si S	3,52	8,00	2,27	0,269	0,615	2,49	3,696	4,304
Hf Si Se	3,63	8,32	2,29	0,259	0,615	2,57	4,010	4,310
Hf Si Te	3,67	9,73	2,65	0,217	0,645	2,59	5,507	4,223
Hf Ge S.	3,61	7,94	2,20	0,275	0,617	2,55	3,573	4,367
Hf Ge Se	3,69	8,20	2,22	0,267	0,618	2,61	3,821	4,379
Hf Ge Te	3,87	8,50	2,21	0,241	0,610	2,74	4,403	4,097
Nb Si As	3,491	7,899	2,263	0,258	0,612	2,47	3,823	4,076
Th As ₂	4,086	8,575	2,099	0,36	0,72	2,889	2,401	6,174
Th Sb ₂	4,353	9,172	2,107	0,363	0,725	3,078	2,513	6,659
Th Bi ₂	4,492	9,298	2,070	0,37	0,72	3,176	2,417	6,881
U P ₂	3,808	7,778	2,043	0,280	0,636	2,687	3,422	4,356
U As ₂	3,962	8,132	2,052	0,282	0,641	2,796	3,546	4,586
U Sb ₂	4,281	8,759	2,044	0,365	0,72	3,020	2,365	6,394
U Bi ₂	4,445	8,908	2,004	0,365	0,72	3,143	2,405	6,503
La Te ₂	4,506	9,130	2,026	0,367	0,724	3,186	2,429	6,701

Les tétraèdres ($M_4 X$) sont tous reliés 2 à 2 par une arête commune avec les 4 plus proches voisins et par un sommet avec les 4 plus proches voisins suivants, déterminant ainsi entre eux des pyramides vides, à base carrée de côté a et de hauteur $2 y$. Ainsi chaque sommet appartient à 4 tétraèdres et il en résulte pour le feuillet la composition ($M X$).

Les pyramides ($M_5 Y$) sont disposées de telle sorte que la moitié d'entre elles se trouvent en position tête-bêche par rapport à l'autre moitié décalée de $\frac{a+b}{2}$. Ainsi 2 groupes distincts se dessinent selon que leur sommet est orienté vers le haut ou vers le bas. Chaque pyramide possède successivement :

4 pyramides plus proches voisines de son propre groupe avec lesquelles elle partage une arête de sa base

4 autres voisines suivantes, également de son groupe, reliées chacune avec elle par un sommet de sa base

4 pyramides de l'autre groupe avec lesquelles elle a en commun une arête de son tronc, son sommet étant le sommet commun des bases des 4 pyramides adjacentes.

Ainsi toutes ces pyramides déterminent entre elles des tétraèdres vides identiques à ceux des feuillets ($M_4 X$) $_n$ et disposés de la même manière, seule la longueur des arêtes se différenciant, sauf 2 d'entre elles égales à a .

Chaque sommet se partageant entre 5 pyramides, la composition du feuillet s'écrit alors ($M Y$), cependant bien que cela ne soit pas correct, nous écrirons ($M_5 Y$) ou ($M_5 Y$) $_n$ pour éviter toute confusion.

Ainsi nous venons de voir la différence qui existe entre ces 2 types de structures, appartenant au même groupe spatial, et la nature des liaisons qui en dérive. Pour simplifier la

représentation de ces 2 types nous ne dessinerons plus la maille cristalline entière, mais seulement les éléments essentiels de cette maille, comme l'indique la figure 39.

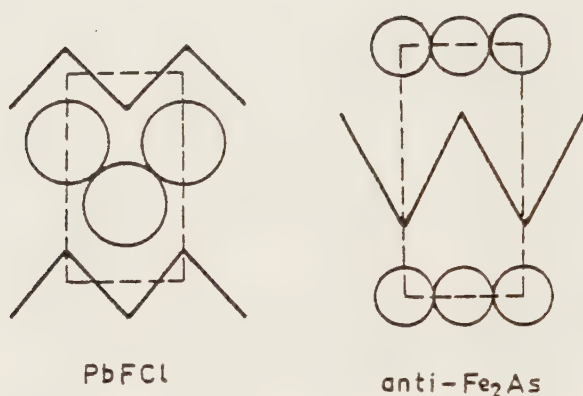


Fig. 39 - Représentation simplifiée des structures PbFCl et anti-Fe₂As

Beaucoup d'autres composés (pnictures, chalcogénures ou composés ternaires) présentent des modes d'empilement voisins, les différences provenant de faibles distorsions, de glissements d'atomes, de plans d'atomes ou de feuillets entiers. Nous allons donc examiner, pour chacune de ces structures dérivées, l'empilement des feuillets et les couches et essayer de déterminer les types de déformation rencontrés par rapport aux empilements de référence des systèmes anti-Fe₂As ou PbFCl.

II - STRUCTURES APPARENTEES A ANTI-Fe₂As

II.1 - Structures lamellaires

II.1.1 - Structure Fe₂As.

Ce type de structure est également appelé Cu₂Sb ou C₃₈ et se rencontre principalement dans quelques arséniures et antimoniures de Cr, Mn, Fe et Cu (tableau XLI).

Tableau XLI

Composés (M'₂ X') de type Fe₂As

Composés	a (Å)	c (Å)	c/a	y (X)	x (M')	M'-M' (Å)
Cr ₂ As	3,613	6,333	1,752	0,33	0,735	2,55
Mn ₂ As	3,760	6,278	1,669	-	-	2,66
Fe ₂ As	3,627	5,973	1,646	0,33	0,735	2,56
CrMnAs	3,760	6,259	1,665	-	-	2,66
MnFeAs	3,740	6,081	1,626	-	-	2,64
Mn ₂ Sb	4,078	6,557	1,607	0,295	0,72	2,88
Cu ₂ Sb	3,992	6,091	1,525	0,27	0,70	2,82

Le réseau quadratique est en apparence identique à celui de la structure anti-Fe₂As ou PbFCl. Les atomes métalliques M' occupent les 2 sites des X et Y du type PbFCl ou de X (I) et X (II) du type anti-Fe₂As, tandis que les anions X' sont les équivalents des atomes M. En tenant compte de cette correspondance on retrouve les mêmes polyèdres de coordination.

Ainsi chaque atome de Fe(I) a 12 voisins : 4 As à 2,40 Å, 4 Fe (II) à 2,39 Å et 4 Fe (I) à 2,57 Å, alors que chaque atome de Fe (II) a seulement 9 voisins : 4 As à 2,60 Å, 1 As à 2,41 Å et 4 Fe (I) à 2,39 Å, et tous les atomes X' (As pour Fe_2As) possèdent 9 voisins : 5 Fe (I) à 2,40 Å et 4 Fe (II) à 2,60 Å.

Remarquons la faible valeur de la plus courte distance séparant deux atomes de fer, à savoir :

$d(\text{Fe}_I - \text{Fe}_{II}) = 2,39 \text{ Å}$, valeur inférieure à celle observée dans le fer élémentaire ($\sim 2,5 \text{ Å}$) et à celle enregistrée dans les couches planes $(\text{Fe}_I)_n$ (2,57 Å).

Enfin l'épaisseur du feuillet As_5Fe vaut 2,81 Å et deux feuillets consécutifs laissent entre eux un espace de 3,17 Å séparé en 2 parties égales par une couche plane d'atomes de fer. On retrouve donc la configuration de la structure du type anti- Fe_2As .

II.1.2 - Structure αUP_2

Les diffractigrammes de rayons X de la plupart des dipnictures de thorium et d'uranium sont caractéristiques d'une maille quadratique de type anti- Fe_2As , mais cependant certains d'entre eux présentent une transformation allotropique. C'est le cas de UP_2 et Th As_2 qui possèdent une forme de basse température présentant la symétrie tétragonale (αUP_2) ou orthorhombique ($\alpha \text{Th As}_2$).

Analysons le cas de $\alpha \text{U Pu}_2$.

Dietraszko et Lukaszewicz [147] ont mis en évidence cette phase en dessous de 85°C, température à laquelle toutes les réflexions dues à la surstructure disparaissent totalement.

Les monocristaux de α UP₂ sont quadratiques, de groupe d'espace I 4mm avec :

$$\begin{aligned} m &= 5,386 \text{ et } c = 15,563 \text{ \AA} \\ c/a &= 2,889 \text{ et } Z = 8 \end{aligned}$$

Les positions atomiques sont :

U (I)	en 2 (a)	0, 0, z	avec z = 0
U (II)	"	" z'	z' = 0,511
U (III)	4 (b)	0, 1/2, z" et 1/2, 0, z"	avec z" = 0,2222
P (I)	2 (a)	0, 0, u'	avec u' = 0,1776
P (II)	"	" u"	u" = 0,6780
P (III)	4 (b)	0, 1/2, v et 1/2, 0, v	avec v = 0,0417
P (IV)	8 (c)	u, u, w; $\bar{u}$, u, w; u $\bar{u}$ w et $\bar{u}$ $\bar{u}$ w	avec u = 0,2419 et w = 0,3576

La correspondance avec la maille β UP₂ de structure anti-Fe₂As s'établit comme suit :

$$\begin{aligned} a_{\alpha} &= a_{\beta} \sqrt{2} \\ c_{\alpha} &= 2 c_{\beta} \end{aligned}$$

Ainsi nous pouvons construire la nouvelle maille (α U P₂) à partir de celle de β U P₂ à l'aide de la matrice

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

l'origine étant centrée sur un atome d'uranium U (I). La maille ainsi obtenue est illustrée sur la figure 40 en projection selon a ou b (axe Ox ou Oy). Ainsi le côté a de cette maille correspond à la diagonale de la base de la maille de référence tandis que le paramètre c a doublé. Ce changement de maille provient essentiellement de la position particulière des atomes U (II). Le paramètre z' de ces atomes vaut environ 0,51 x c Å et ainsi un atome métallique sur deux des plans hypothétiques (001) et (002) de la nouvelle maille se trouve légèrement décalé par rapport à l'autre dont la valeur de la côte z reste égale à 1/2.

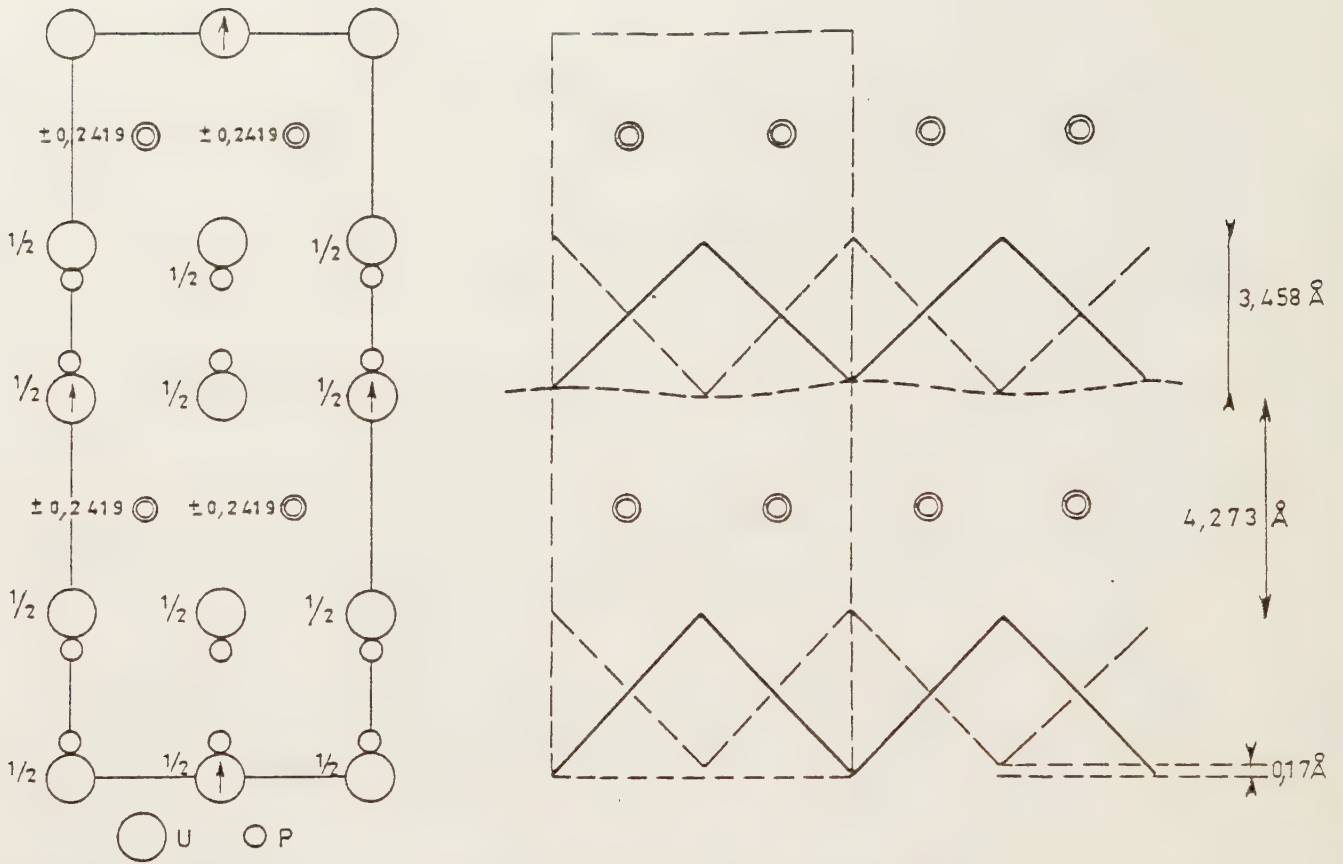


Figure 40 : Projection de la maille αUP_2 par rapport à l'axe ox.

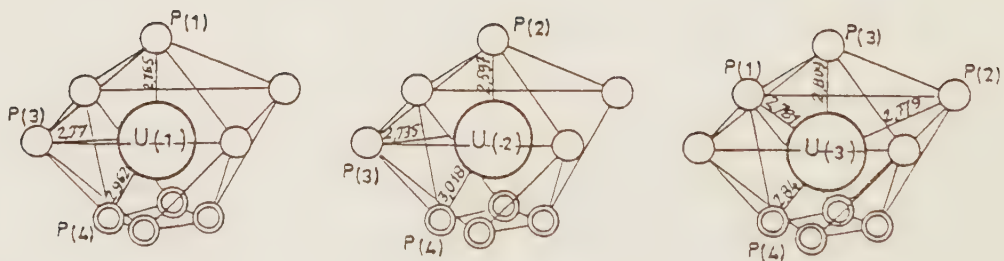


Figure 41 : Polyèdres de coordination des atomes d'uranium de αUP_2 /14/

On observe alors des pseudo-plans légèrement ondulés avec une amplitude maximale de $0,17 \text{ \AA}$. Il faut d'abord doubler le paramètre c de la maille de référence pour retrouver un plan (001) rigoureusement identique au plan de base, puis multiplier a par $\sqrt{2}$, c'est à dire prendre comme paramètre a la diagonale de la maille $\beta \text{ U P}_2$, pour avoir exactement la même disposition (même côte) des atomes d'uranium des sommets de la base suivant l'axe Oz .

Les distances ($U - Pu$) sont légèrement modifiées et deviennent

$$\begin{aligned} U(I) - P(I) &= 2,765 \text{ \AA} \\ 4 P(III) &= 2,770 \\ 4 P(IV) &= 2,962 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} U(II) - P(II) &= 2,597 \text{ (la plus courte)} \\ 4 P(III) &= 2,735 \\ 4 P(IV) &= 3,018 \text{ (les plus longues)} \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} U(III) - 2 P(I) &= 2,781 \\ 2 P(II) &= 2,779 \\ 1 P(III) &= 2,809 \\ 4 P(IV) &= 2,840 \text{ \AA (fig. 41)} \end{aligned}$$

Enfin on retrouve la représentation du type anti- Fe_2As avec toutes ses particularités, les bases des pyramides constituant les feuillets $(\text{U}_5\text{P})_n$ n'étant plus rigoureusement planes.

La maille se compose donc de deux feuillets d'éléments pseudo-pyramidaux alternés avec 2 couches planes $(P)_n$ avec :

$$e = 3,458 \text{ \AA} \text{ et } \frac{c - e}{2} = 4,273 \text{ \AA}$$

II.1.3 - Structure LaSb₂

Si la cristallographie des dipnictures d'uranium et de thorium se révèle être assez simple et uniforme malgré la présence de quelques formes allotropiques, celle des dipnictures des éléments de

terres rares se montre beaucoup plus riche et variée. Les diphosphures $\sqrt[3]{31}$, $\sqrt[3]{34}$ et les diarséniures $\sqrt[3]{35}$ cristallisent dans des systèmes de basse symétrie (monoclinique) et peuvent posséder deux formes allotropiques (CeP_2 , LaAs_2). Cependant leurs positions atomiques ne sont pas encore connues, ce qui exclut toute analyse détaillée.

Il en est de même pour les dibismuthures $\sqrt[3]{45}$ dont la symétrie cristalline appartient au système triclinique, mais la structure apparaît être une distorsion de celle du type anti- La_2Sb .

Au contraire les diantimoniures sont bien connus $\sqrt[3]{36}$ et leur maille orthorhombique dérive directement de celle de UAs_2 .

La figure 42 représente la maille de SmSb_2 vue dans l'espace et les figures 43a et 43b cette même maille projetée sur les plans (010) et (100). On reconnaît la première projection si on la compare avec celle de αUP_2 , d'où l'on peut tirer (par rapport à UAs_2 de paramètres a et c)

$$\begin{aligned} a' &\simeq b' \simeq a\sqrt{2} & \text{avec } a' &= 6,171 \text{ \AA} & \text{et } b' &= 6,051 \text{ \AA} \\ \text{et } c' &\simeq 2c & \text{avec } c' &= 17,89 \text{ \AA} & \text{et } Z &= 8 \text{ (CmCa)} \end{aligned}$$

Mais contrairement à αUP_2 , les polyèdres de coordination sont très déformés. Si dans la projection sur le plan (010) on ne peut entrevoir cette déformation, par contre dans l'autre projection les polyèdres pyramidaux ($\text{Sb(I)}\text{Sm}_5$) ont leur sommet décalé de $\frac{b}{4}$ par rapport à la position idéale. On observe également le même décalage pour l'un des atomes du polyèdre de coordination des cations (celui situé sur A_4 de UAs_2).

On peut remarquer les faibles distances ($\text{Sb(II)} - \text{Sb(II)}$) habituelles (3,026 et 3,086 $\text{\AA}$), et en plus la distance ($\text{Sb(I)} - \text{Sb(I)}$) encore plus faible (2,79 $\text{\AA}$), inférieure à celle enregistrée dans l'antimoine élémentaire, créée par cette déformation orthorhombique et formant des paires Sb-Sb très courtes.

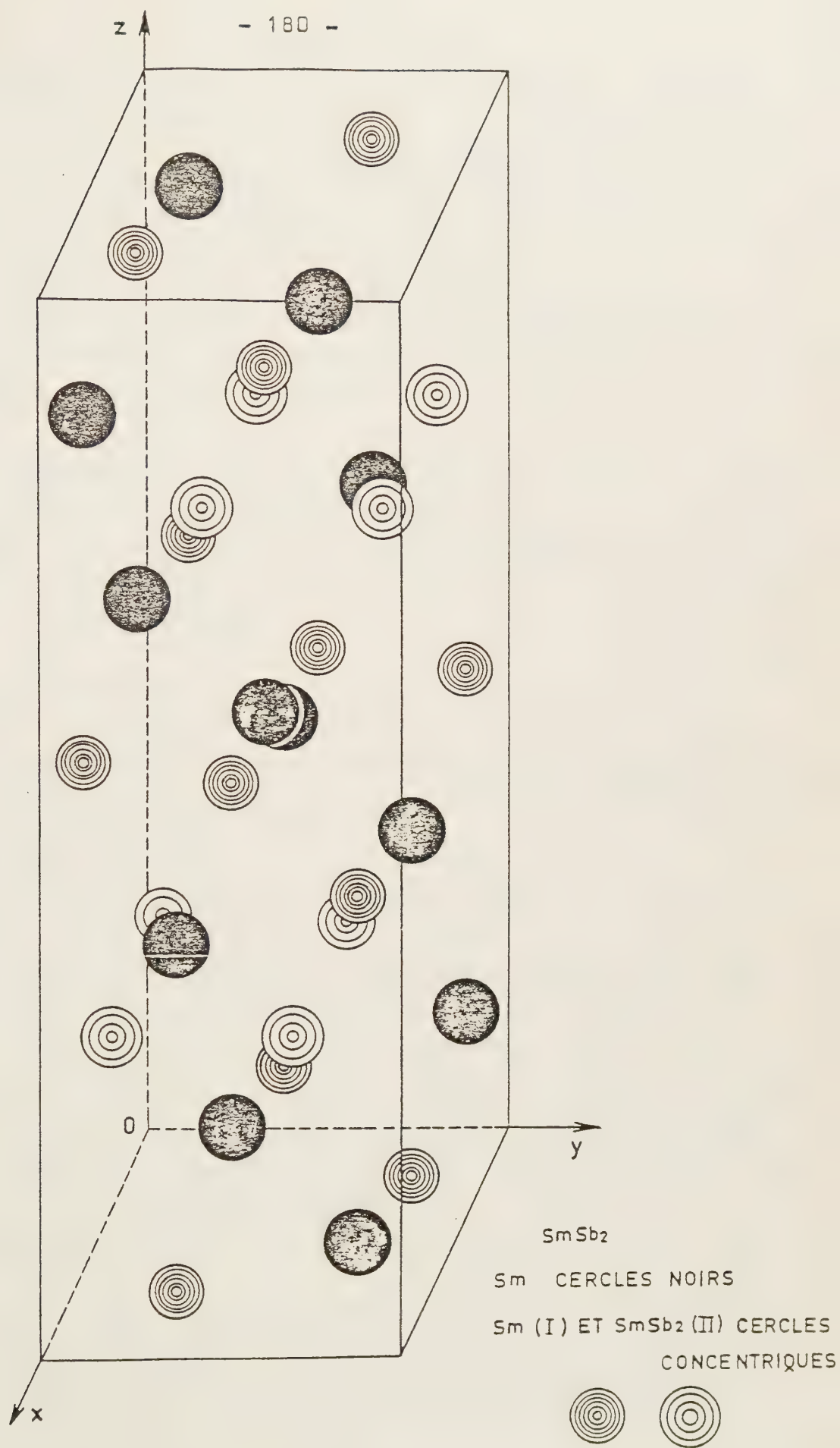
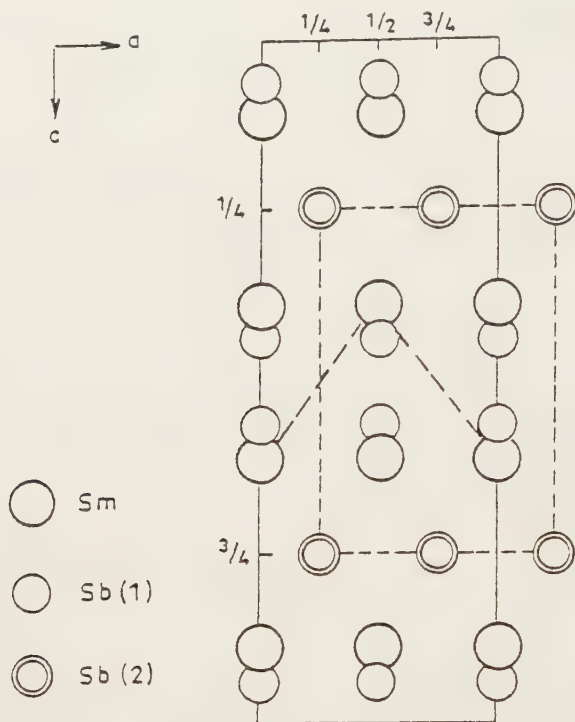
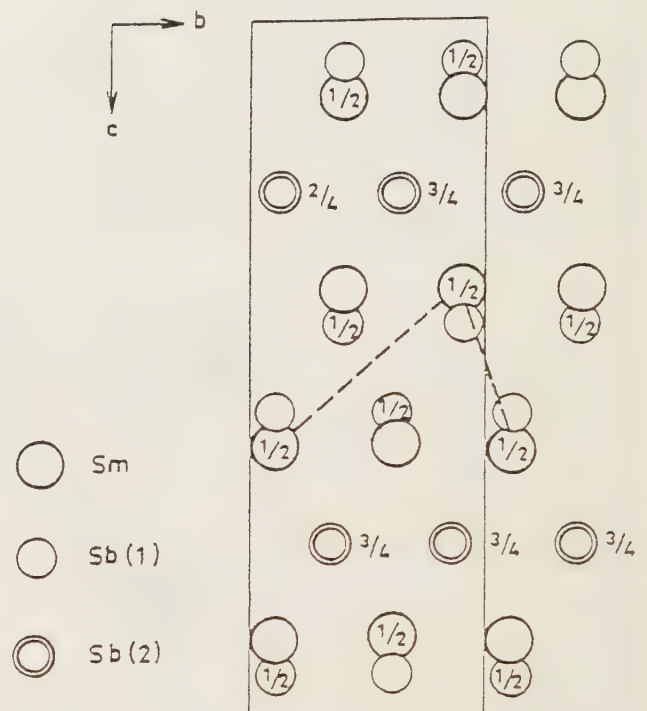


FIGURE 42 : Maille SmSb₂

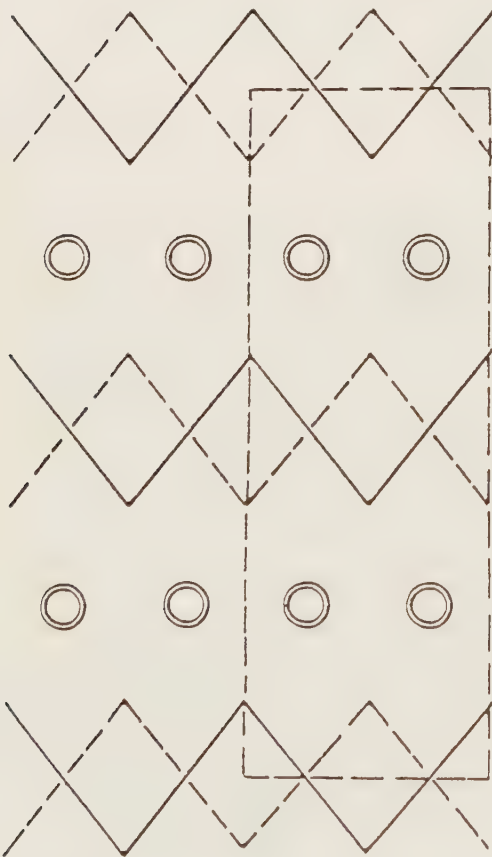
a) SmSb_2 PROJECTION LE LONG DE L'AXE b



b) SmSb_2 PROJECTION LE LONG DE L'AXE a



c) Représentation simplifiée de la projection sur le plan (010)



d) Représentation de la projection sur le plan (100)

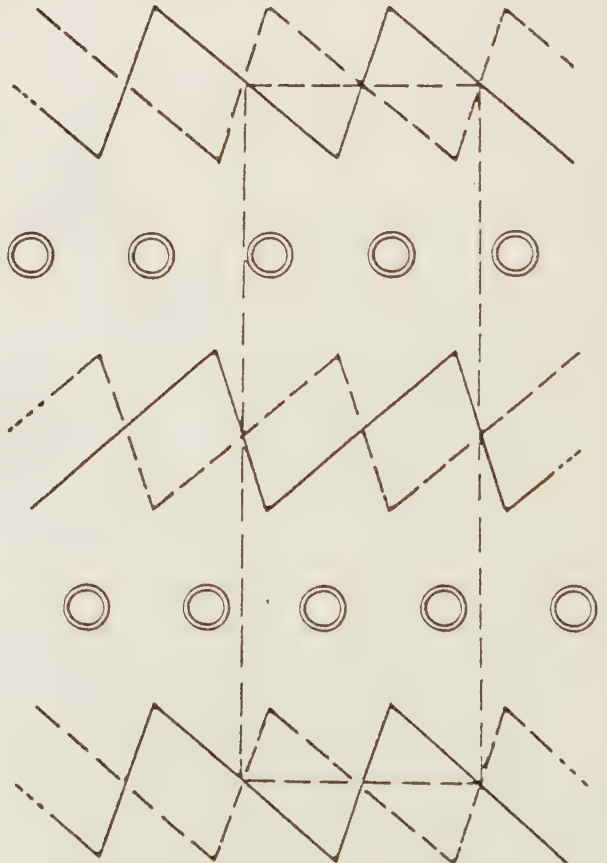


FIGURE 43 : Structure de SmSb_2 projetée sur les plans (010) et (100)

Suivant le mode classique adopté (anti- Fe_2As , PbFC1), nous représentons la maille Sm Sb_2 suivant les 2 projections déjà mentionnées (fig. 43c et 43d).

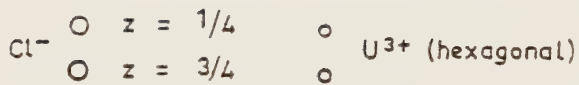
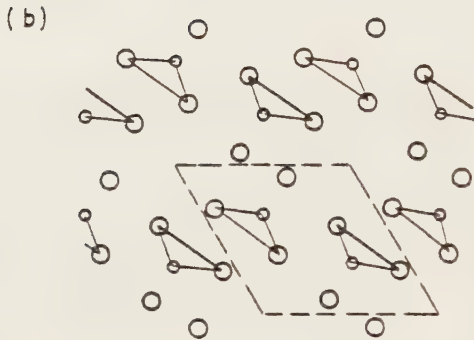
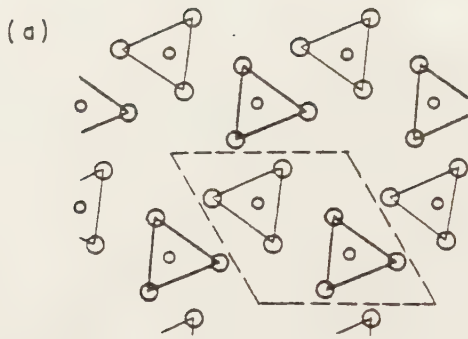
Les feuillets pyramidaux ($\text{Sm}_5 \text{Sb(I)}_n$), d'épaisseur égale à $3,929 \text{ \AA}$, sont alternés avec de simples couches planes (Sb(II)_n) distantes de $2,508 \text{ \AA}$ des feuillets.

De plus si les sommes des pyramides d'un même feuillet subissent un décalage d'approximativement $\frac{b}{4}$ par rapport à la position idéale (sur A_4), ceux des pyramides des 2 feuillets situés de part et d'autre du précédent sont décalés de $-\frac{b}{4}$. Les atomes des plans (Sb(II)_n) subissent également une translation d'environ $\frac{b}{4}$.

Donc, comme dans le cas de αUP_2 , nous devons doubler la valeur de l'axe c et construire le plan (001) de cette maille sur les diagonales de la base de la maille de référence (plan xoy). De plus a' étant légèrement différent de b', la symétrie devient orthorhombique.

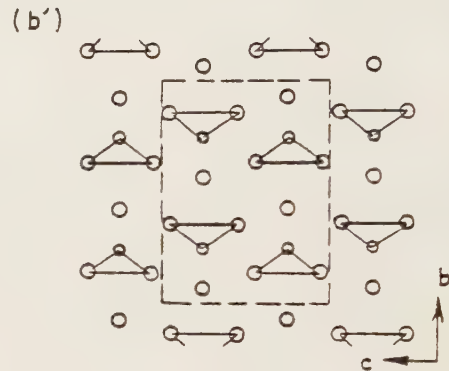
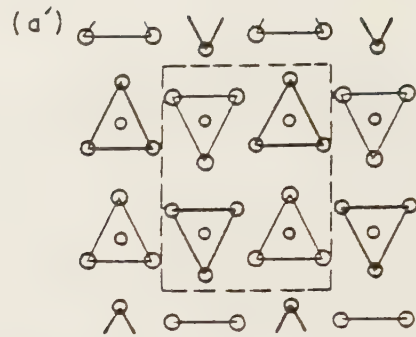
Donc la structure LaSb_2 est bien une structure lamellaire formée de feuillets pyramidaux et de couches planes alternées comme la structure anti- Fe_2As . L'empilement de ces pyramides déformées est également identique à celui observé dans UAs_2 . Cependant ces feuillets sont assez épais ($e = 3,929 \text{ \AA}$, presque $4 \text{ \AA}$) et on aurait alors pu essayer de donner une autre représentation à feuillets plus compacts telle que celle décrite par Haschke $\angle 1067$ pour PuBi_3 et UCl_3 . Chaque feuillet ($\text{Sm}_5 \text{Sb(I)}_n$) se subdivise en 2 nouveaux feuillets (Sm Sb(I)_2)_n d'épaisseur égale à $0,82 \text{ \AA}$ et distante de $2,29 \text{ \AA}$ (figure 44).

Cependant ces triangles SmSb_2 se développent préférentiellement dans la direction de l'axe a des feuillets formés, et ainsi nous ne retiendrons pas cette représentation, d'autant plus qu'elle ne tient pas compte des paires $\text{Sb(I)}-\text{Sb(I)}$.



Projection de $\text{UCl}_3/106/$ sur le plan (001) montrant :

- a) les colonnes triangulaires alternées de UCl_3
 b) l'alternance des feuillets $(\text{UCl}_2)_n^{3+}$ et $(\text{Cl})_n^{1-}$



Projection de $\text{PuBr}_3/106/$ sur le plan (100) montrant :

- a') colonnes triangulaires alternées de PuBr_3
 b') l'alternance de feuillets $(\text{PuBr}_2)_n^{n+}$ (orthorhombique) et $(\text{Br})_n^{n-}$

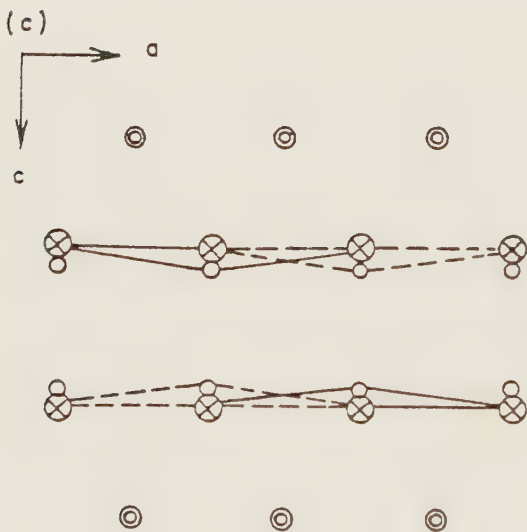


FIGURE 44 : Subdivision du feuillet $(\text{Sm}_5\text{Sb})_n$ projeté sur les plans : c) (010) ; d) (100)

On rencontre cette structure LaSb_2 dans les diantimoniures terres rares (de La à Sm, et Gd et Tb sous haute pression) et d'actinides (Np - Pu - Am).

D'après Steinfink cette structure exige des conditions très précises de valence (cations 3+), d'électronégativité et de taille des ions [367].

De plus ces composés se classent pratiquement dans la catégorie des composés métalliques (à caractère métallique dominant, les liaisons (Sm-Sb) seraient à 96 % à caractère covalo-métallique pour Sm Sb_2 d'après des considérations de distances interatomiques).

II.1.4 - Structures La_2Sb et U Ge Te.

II.1.4.1 - Structure La_2Sb .

Nous venons d'examiner la structure du type La Sb_2 qui se rattache au groupe anti- Fe_2As . Le manque d'informations nous empêche de classer les diphosphures et les diarséniures de terres rares, ainsi que les dibismuthures correspondants. Cependant pour ces derniers composés, Yoshihara et al [457] affirment que leur structure serait apparentée à celle de U As_2 , et plus précisément à celle du type La_2Sb (anti-) que nous allons analyser maintenant.

Celle-ci se rencontre principalement dans les composés des groupes Ln_2Bi et La_2Sb . Une étude détaillée de Stassen et coll. [517] sur un monocristal de La_2Sb a conduit aux résultats suivants :

Système quadratique

$$\begin{aligned} a &= 4,623 \quad \text{et} \quad c = 18,06 \text{ \AA} \\ c/a &= 3,904 \\ I &4/\text{mmm} \quad (\text{ou } D_{4h}^{17}) \quad \text{avec } Z = 4 \end{aligned}$$

4 La (I)	en 4 (c)	0	$\frac{1}{2}$	0	
4 La (II)	4 (e)	0	0	z,	avec z = 0,3204
4 Sb	"	0	0	z',	z' = 0,1377
La(I)(mmm)	- 4 La(I)	à	3,271		
	- 4 La(II)	à	3,983		
	- 4 Sb	à	3,395 Å		
La(II)(4 mm)	- 4 La(I)	à	3,983		
	- 4 La(II)	à	4,144		
	- 4 Sb	à	3,302		
	- 1 Sb	à	3,357 Å		
Sb (4 mm)	- 4 La(I)	à	3,395		
	- 1 La(II)	à	3,357		
	- 4 La(II)	à	3,302 Å		

Les figures 45 et 46 illustrent la maille projetée suivant l'axe a (sur le plan (100)) et les polyèdres de coordination des trois différents types d'atomes, ainsi que les relations structurales avec UAs_2 et NaCl .

Pour retrouver la structure C_{38} il suffit de voir le miroir parallèle à xoy, de côte $1/2$, et ainsi nous retrouvons 2 mailles UAs_2 dont l'une est retournée par rapport à l'autre.

Cependant pour relier La_2Sb et NaCl plusieurs transformations s'avèrent indispensables. Nous notons d'abord que :

$$a \text{ La}_2\text{Sb} = a \text{ LaSb} \times \frac{\sqrt{2}}{2}$$

et $c \text{ La}_2\text{Sb} \approx 3a \text{ LaSb}$

Puis nous devons changer un plan (La + Sb) de LaSb en (La + La) à chaque période de 3 plans suivant l'axe c pour obtenir la bonne composition, et après avoir tassé un peu la structure afin de déformer les 2 autres plans, il faut enfin effectuer une translation des plans (La + La) de $a/2$ parallèlement à l'axe ox.

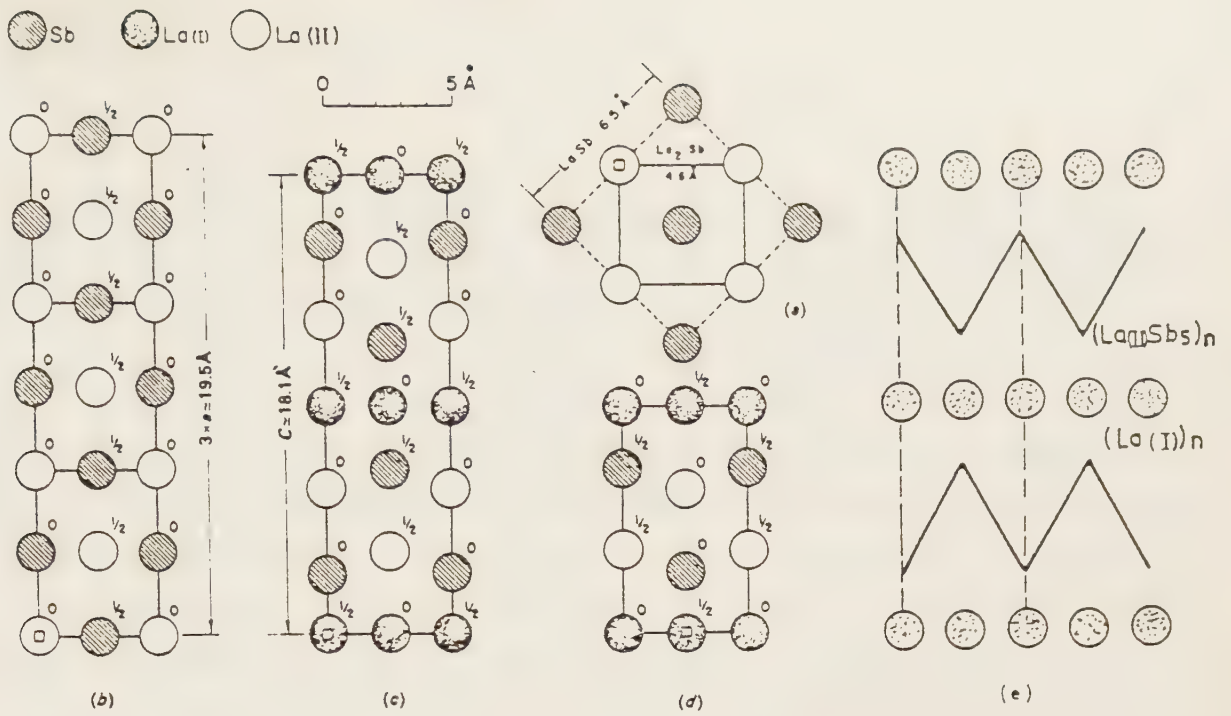


Figure 45 : a) Projection de LaSb suivant l'axe [001]
 b) Trois mailles LaSb assemblées et projetées suivant [110]
 c) Maille La₂Sb projetée suivant [100]
 d) Projection de la maille anti-Fe₂As suivant [100]/51/
 e) Représentation anti-Fe₂As
 □ = origine de la maille La₂Sb dans chaque projection

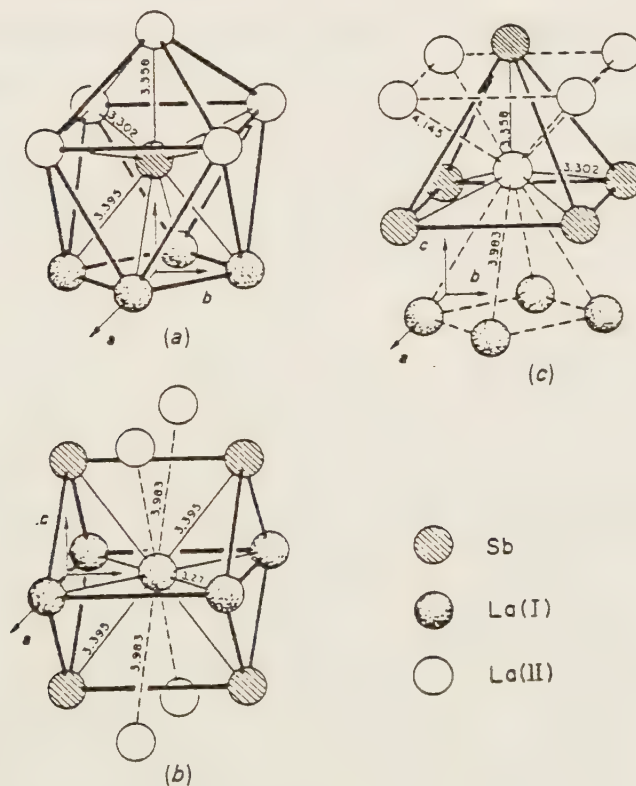


Figure 46 : Coordinations atomiques dans La₂Sb (traits pleins pour les plus proches voisins, et en pointillés pour les plus proches voisins suivants), d'après Stassen et al /51/

D'après la représentation que nous avons adoptée cette structure se rattache à celle de UAs_2 avec des couches planes (La (I)) alternées avec des feuillets pyramidaux ($\text{Sb}_5 \text{La(II)}$) n d'épaisseur :

$$a = 4,056 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad d_{\text{feuillelet-feuillelet}} = 4,974 \text{ \AA}$$

Cependant pour retrouver les 2 mailles UAs_2 accolées il suffit également de translater l'une d'elles de $\frac{a+b}{2}$. Il en résulte surtout de profonds changements dans le polyèdre de coordination de La(I) , les 4 atomes d'antimoine devenant coplanaires avec l'atome de lanthane envisagé (à 4,39 Å), tandis que les distances $\text{La(I)} - \text{La(II)}$ restent notablement plus courtes que celles observées dans le métal libre (3,27 Å pour 3,73 et 3,77 Å). Les autres polyèdres de coordination (La (II) et Sb) ne sont pas modifiés et l'on retrouve facilement l'antiprisme d'Archimède.

Stassen note également que cette structure présente une remarquable analogie avec celle de Ti_2Bi . Celle-ci, dont le groupe d'espace est donné comme $P4_2/mmc$ (ou D_{4h}^9) par Welsbach et coll. $\angle 107$, peut facilement coïncider avec celle de La_2Sb si l'on effectue les opérations successives suivantes :

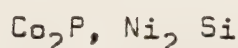
- on translate l'origine de $b/2$ selon l'axe Oy , c'est à dire on ajoute $\frac{1}{2}$ à toutes les coordonnées y ,
- on regroupe les positions 2 (a) et 2 (b) afin d'obtenir 4 (c) de $I 4/mmm$,
- on convertit la position 4 (i) en 4 (e)

$P4_2/mmc$	+	$0 \frac{1}{2} 0$	→	$I 4/mmm$
2 Ti en 2 (a)	0 0 0	$0 \frac{1}{2} 0$	)	4 (c)
2 Ti en 2 (b)	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	$\frac{1}{2} 0 0$		
4 Ti en 4 (i)	$0 \frac{1}{2} 0,133$	0 0 0,133		4 e
4 Bi en 4 (i)	$0 \frac{1}{2} 0,353$	0 0 0,353		4 e

Stassen a bien établi la parenté des structures des types La_2Sb et Cu_2Sb , mais s'est borné à comparer les structures des composés de formule générale A_2B , avec seulement une brève remarque sur NdTe_2 et NdTe_3 . Or dans les pnictures ou chalcogénures d'actinides, de terres rares ou d'éléments de transition, on rencontre de nombreuses structures doubles, c'est à dire des structures dans lesquelles les anions et les cations peuvent se commuter mutuellement, par exemple :

Famille Th_3P_4	avec famille	Gd_4Bi_3 ou anti- Th_3P_4
CaF_2		Ir_2P ou Re_2P $\angle 1087$
Fe_2As		anti- Fe_2As
Th_7S_{12}		V_{12}P_7
La_2Sb		Ln Bi_2 avec distorsion

ainsi que :



Il semble donc intéressant de rechercher dans tous les composés de stoechiométrie 1:2 (binaires ou ternaires) s'il n'existe pas des composés de structure anti- La_2Sb , ou très proches cristallographiquement. Pour ce faire il faut d'abord que le groupe spatial et les positions atomiques soient les mêmes avec des paramètres assez voisins compte tenu de la différence de grosseur des ions présents.

Comme le préconisent Haneveld et ses coll. le type ZrSiS est l'antitype de Cu_2Sb $\angle 947$ et de la même manière U Ge Te serait celui de Ti_2Bi ou La_2Sb . D'ailleurs les paramètres, le groupe d'espace et même les paramètres de positions atomiques de U Ge Te et La_2Sb se superposent de façon remarquable malgré la présence d'ions nettement différents. En effet les caractéristiques cristallographiques des types U Ge Te et La_2Sb sont :

U Ge Te		La ₂ Sb
a = 4,11	quadratique	a = 4,62
c = 17,6 Å	I 4/mmm	c = 18,06 Å
et c/a = 4,29		et c/a = 3,90

positions atomiques

4(e), 4(e) et 4(c) identiques avec :

z (Te) = 0,31	z (La II) = 0,32
z (U) = 0,12	z (Sb) = 0,14

On relève ainsi la correspondance suivante :

La (I)	⟷	Ge
La (II)	⟷	Te
Sb	⟷	U

et famille U Ge Te ⟷ groupe La₂ Sb

Les écarts des côtes z des positions atomiques restant très faibles, ces 2 types de structures se différencient principalement par les valeurs des paramètres de maille, et plus précisément par celle du rapport c/a, écarts provenant surtout de l'inversion anion-cation.

type UGeTe	c/a	type La ₂ Sb	c/a
U Si Se	4,30	La ₂ Sb	3,90
U Ge Te	4,29	La ₂ Bi	3,72
U Ge Se	4,32	Nd ₂ Bi	3,92
U As Te	4,16	Ce ₂ Bi	-
U P Te	4,15	Pr ₂ Bi	-

Ces composés, quoique en nombre trop faible, nous permettent de retrouver les caractéristiques des types Fe₂As et anti-Fe₂As, avec les mêmes inversions des valeurs du rapport c/a (ici par rapport à 4).

De plus, il faut rechercher l'individualité de chaque structure, ce qui nous a conduit à étudier les composés de structure de type UGeTe, et plus particulièrement UAsTe et UPTe. Nous pouvons noter également que dans beaucoup de composés, Ge et Si peuvent se substituer aux éléments pnictogènes sans modifier la structure.

II.A.4.2 - Structure U Ge Te.

Zygmunt et ses coll. [109] ont particulièrement bien illustré la maille U Ge Te et ses relations avec les mailles anti-Fe₂As et PbFC1 (figure 47). A partir des distances métal-anions (R_1 , R_2 et surtout R_3 , figure 48) on observe une certaine variation qui tend à abaisser la coordination des ions métalliques. En effet on a :

composés - PbFC1	$R_1 < R_2 \simeq R_3$
" anti-Fe ₂ As (MX)	$R_2 \simeq R_3 \simeq R_1$
" " (MXY)	$R_2 \simeq R_1 \simeq R_3$
" UGeTe	$R_1 \simeq R_2 < R_3$

Pour les composés de type PbFC1, R_1 est nettement plus petit que R_2 et R_3 , ce qui se traduit par un rapprochement très sensible des ions métalliques vers la base de la maille (plan xoy), d'où la formation de feuillets ($M_4 X$)_n.

Au contraire, en ce qui concerne ceux du groupe anti-Fe₂As et de formule générale MX₂, R_1 est supérieur à R_2 et surtout R_3 , d'où une cote z plus élevée pour les atomes métalliques et la formation de feuillets pyramidaux. Pour les composés ternaires MXY isotypes de anti-Fe₂As, R_2 reste plus petit que R_1 , ce qui est conforme à une cote z assez élevée, mais R_3 devient égal ou supérieur à R_1 , c'est à dire l'atome Y situé sur A₄ s'éloigne du site cationique et fait croître l'épaisseur du feuillet ($M_5 Y$)_n.

Dans les composés de structure UGeTe, l'atome Y déterminé par R_3 n'est sans doute plus totalement rattaché au groupe des plus proches voisins de M ou U. Il en résulte un élargissement considérable des feuillets; dans la représentation anti-Fe₂As nous

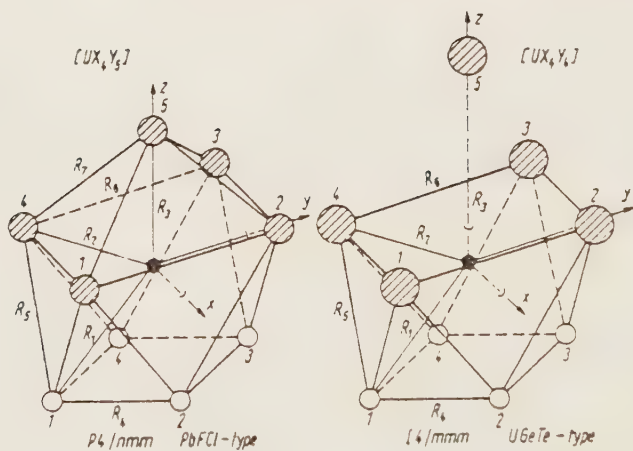
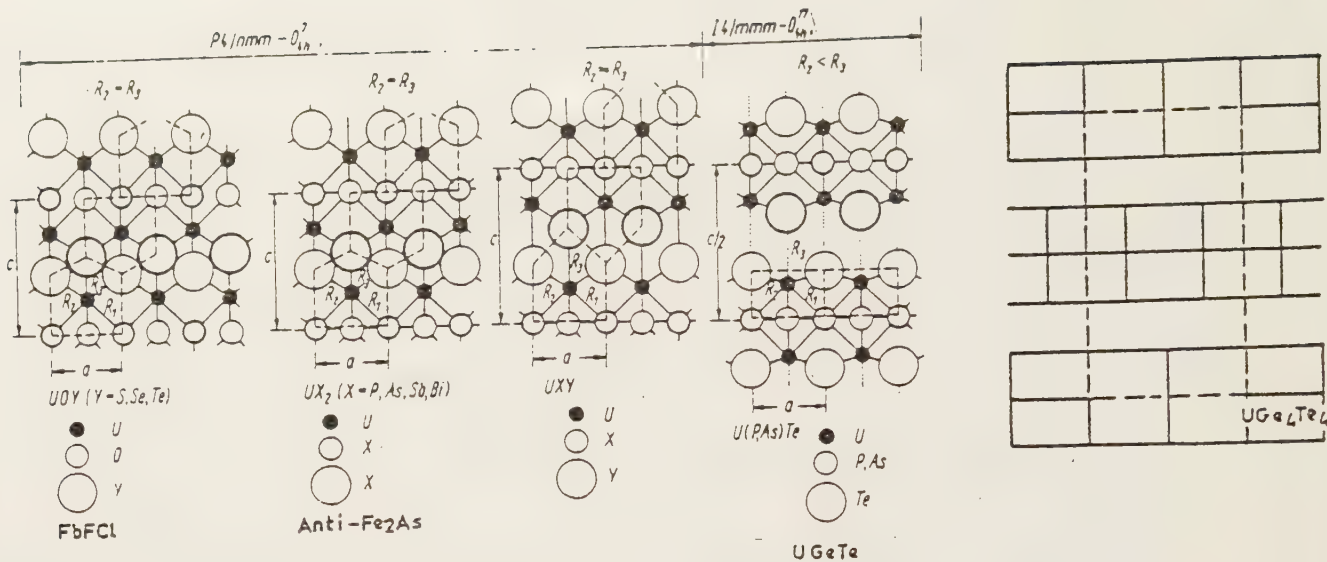


Figure 48 : Polyèdres de coordination des atomes métalliques dans $PbFCl$ et $UGeTe$ /109/

obtenons des plans (Ge)_n (couches planes d'atomes Ge) alternés avec les feuillets (U₅ Te)_n d'épaisseur $e = 4,504 \text{ \AA}$, la distance feuillet-couche s'élevant à $2,062 \text{ \AA}$.

Il s'avère impossible de représenter ce type de composés comme ceux du groupe PbFCI compte tenu de leurs propriétés physiques, et de plus les tétraèdres n'existent plus.

Néanmoins, comme les monocristaux de UAsTe et UPTe croissent en de fines plaques le long de la direction $[110] \quad \angle 109^\circ$ on peut envisager un arrangement de polyèdres (UX₄Y₄) formant des doubles feuillets perpendiculaires à l'axe Oz.

L'épaisseur de chaque feuillet s'élève à $3,201 \text{ \AA}$ et deux doubles-feuillets consécutifs se trouvent à une distance de $2,226 \text{ \AA}$. Il n'existe plus de plan d'atomes, mais cette représentation fait bien apparaître une coordination $8 + 1$ des atomes métalliques.

Les feuillets correspondants (La(II)₄ La(I)₄ Sb) pour La₂Sb présentent une disposition identique à celle des feuillets de UGeTe avec :

$$e = 3,244 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad d = 2,543 \text{ \AA}$$

Donnons à titre d'exemple les distances interatomiques observées dans UGeSe et UGeTe, que l'on peut comparer à celle de UGeS (type anti-Fe₂As), ainsi que celles de UAsTe et UPTe :

Tableau XLII

Type de structure	U X Y (U-4X)	R ₁ (U-4X)	R ₂ (U-4Y)	R ₃ (X-1Y)	R ₄ (X-4X)	U-4 U	U-1 U
anti-Fe ₂ As	UGeS	3,064	2,774	2,85	2,695	3,811	4,80
U Ge Te	UGeSe	3,011	2,918	3,04	2,781	3,932	4,56
	UGeTe	2,984	3,119	2,33	2,903	4,106	4,33
	UP Te	2,823	3,182	3,320	2,899	4,100	3,882
	UAsTe	2,919	3,365	3,365	2,933	4,148	4,106

La distance R_3 se détache nettement de R_1 et R_2 , et d'autant plus que l'anion Y est gros, alors que R_1 décroît. Cependant dans le cas le plus défavorable, c'est à dire U Ge Se, R_3 garde encore une valeur sensiblement égale à celle de R_1 , ce qui implique une coordination 9 de l'uranium.

Dans le cas général, bien que cette coordination reste toujours à une valeur globale de 9, il apparaît une déformation du polyèdre suivant l'axe Oz et la possibilité d'existence d'une coordination 8 dans ce type de structure.

Au contraire il existe d'autres structures dans lesquelles la coordination autour du cation peut être supérieure à 9. C'est le cas du diantimoniure d'ytterbium (YbSb_2).

II.1.5 - Structure Zr Si_2 (ex. Yb Sb_2)

Parmi les pnictures $(\text{An}, \text{Ln})\text{X}_2$ connus, seul YbSb_2 cristallise avec cette structure. Ses caractéristiques cristallographiques étudiées par Wang, Bodnar et Steinfink, sont : [397]

Système Orthorhombique $a = 4,536$; $b = 16,63$ et $c = 4,271 \text{ \AA}$

Groupe spatial $C m c m$ avec $Z = 4$

Extinctions systématiques : $hkl \quad h + k = 2n + 1$
 $h0l \quad l = 2n + 1$

Positions spéciales :

Yb	en 4 (c)	$0 \ y \ 1/4$	avec $y = 0,1039$
Sb (I)	"	y'	$y' = 0,4382$
Sb (II)	"	y''	$y'' = 0,7451$

$(0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) + (0, y, \frac{1}{4}; 0, \bar{y}, \frac{3}{4})$

Quelques distances interatomiques :

Yb	- 2 Yb	=	$4,062 \text{ \AA}$	
	4 Sb (I)	=	$3,193$	R_2
	2 Sb (I)	=	$3,570$	R_3
	2 Sb (II)	=	$3,264$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} R_1$
	2 Sb (II)	=	$3,296$	
Sb (I)	- 2 Sb (I)	=	$2,966 \text{ \AA}$	...

Nous pouvons relier cette structure à celle de UAs_2 de paramètres (a, c) grâce aux relations suivantes :

$$\begin{array}{ll} a' = a & a' = a \\ b' = 2c & \text{avec } b' = 2c \\ c' = a & c' = -b \end{array}$$

et ainsi nous obtenons la représentation de cette maille illustrée par les figures 49 et 50(b). Nous n'avons plus les feuillets pyramidaux $(M_5 Y)_n$ mais des feuillets formés de prismes trigonaux droits $(Yb_6 Sb)$ d'arêtes latérales parallèles à l'axe Ox et égales à a. En comparant les figures 51(a) et (b) représentant les polyèdres de coordination des ions positifs, des structures des types $ZrSi_2$ et anti- Fe_2As , nous pouvons apercevoir le glissement d'un feuillet sur deux d'antiprismes (UAs_8) de $a/2$, et ainsi il n'existe plus d'anion sur l'axe d'ordre 4 du polyèdre antiprismatique, mais en revanche le nombre de coordination cationique peut gagner ou perdre une unité selon la longueur des distances interatomiques.

Ainsi les 2 axes Ox et Oy ne sont plus équivalents car la translation à mi-maille se fait seulement suivant a, ce qui oriente les arêtes latérales des prismes suivant cet axe et oblige à doubler le paramètre c ou b'.

Les polyèdres de coordination se trouvent ainsi profondément perturbés par rapport à ceux pris en référence :

$$\begin{array}{llll} UAs_2 & NC = 5 & \text{pour} & As \text{ II } (4 + 1) \\ & & & 4 \quad As \text{ I} \\ & & & 9 \quad U \quad (4 + 4 + 1) \\ \text{et } YbSb_2 & NC = 6 & \text{pour} & Sb \text{ I } (4 + 2) \\ & & & 4 \quad Sb \text{ II } (2 + 2) \\ & & & 10 \quad Yb \quad (4 + \underline{2 + 2} + 2) \end{array}$$

De plus les 4 atomes Sb II ne sont pas équivalents car le pseudo carré qu'ils déterminent n'est plus parfaitement plan. Les couches $(Sb \text{ II})_n$ sont donc légèrement ondulées mais ne doivent pas

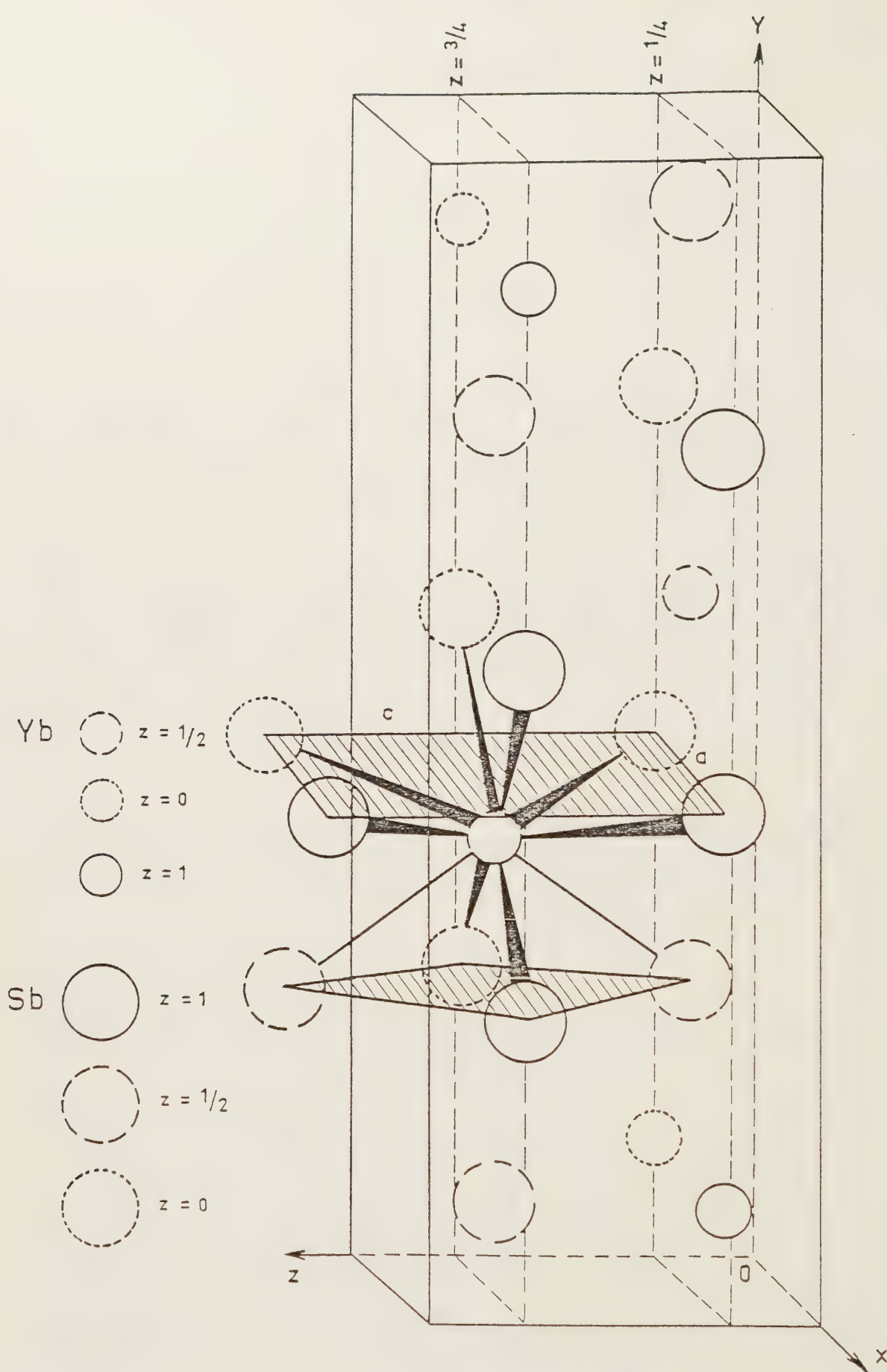
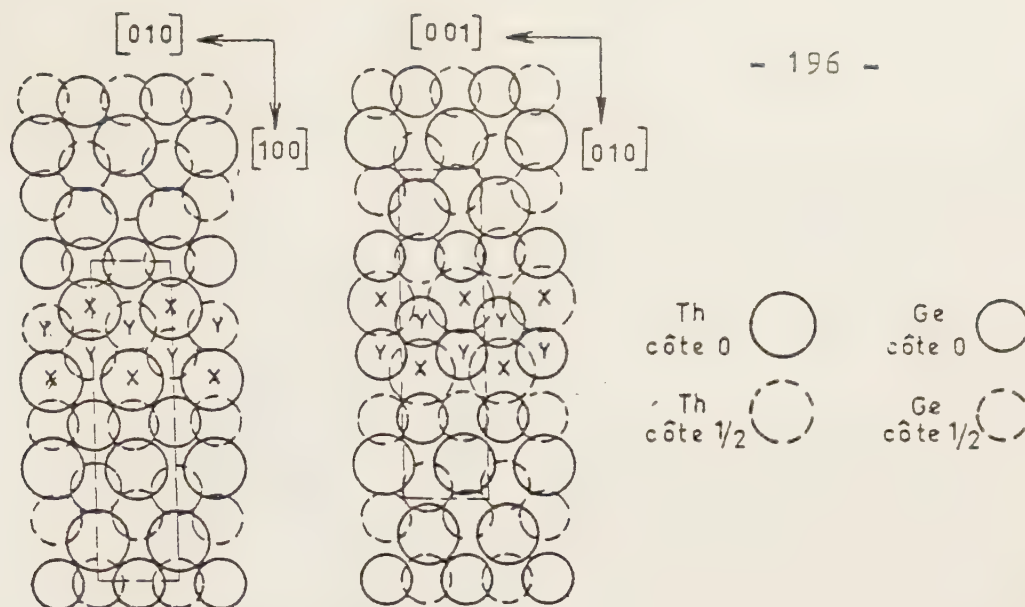


FIGURE 49 : Maille YbSb_2



(D'après Brown [])

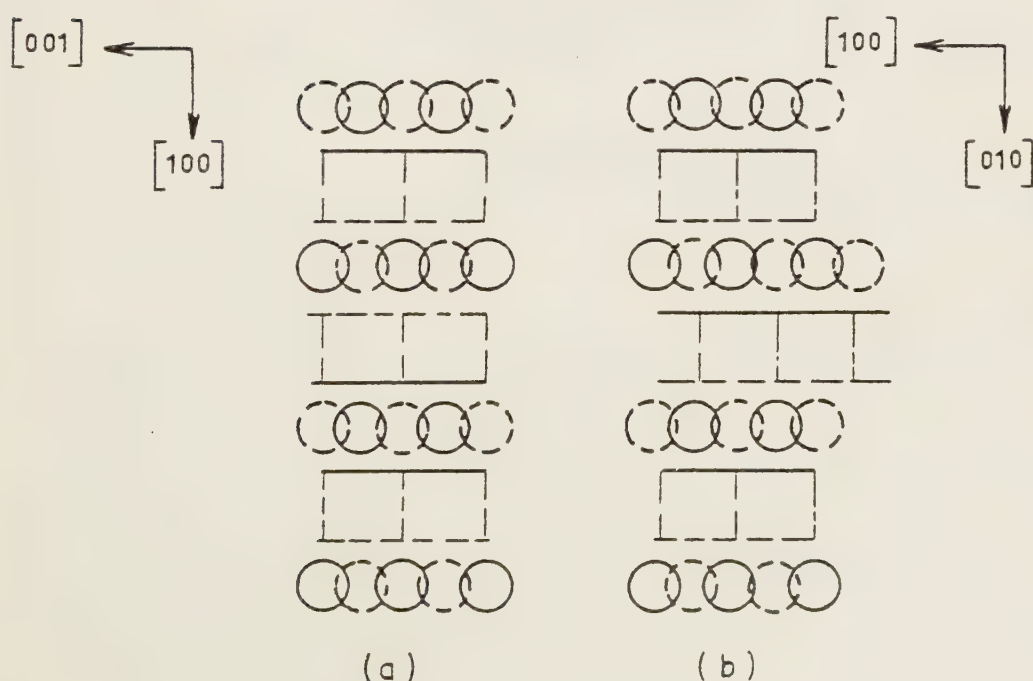
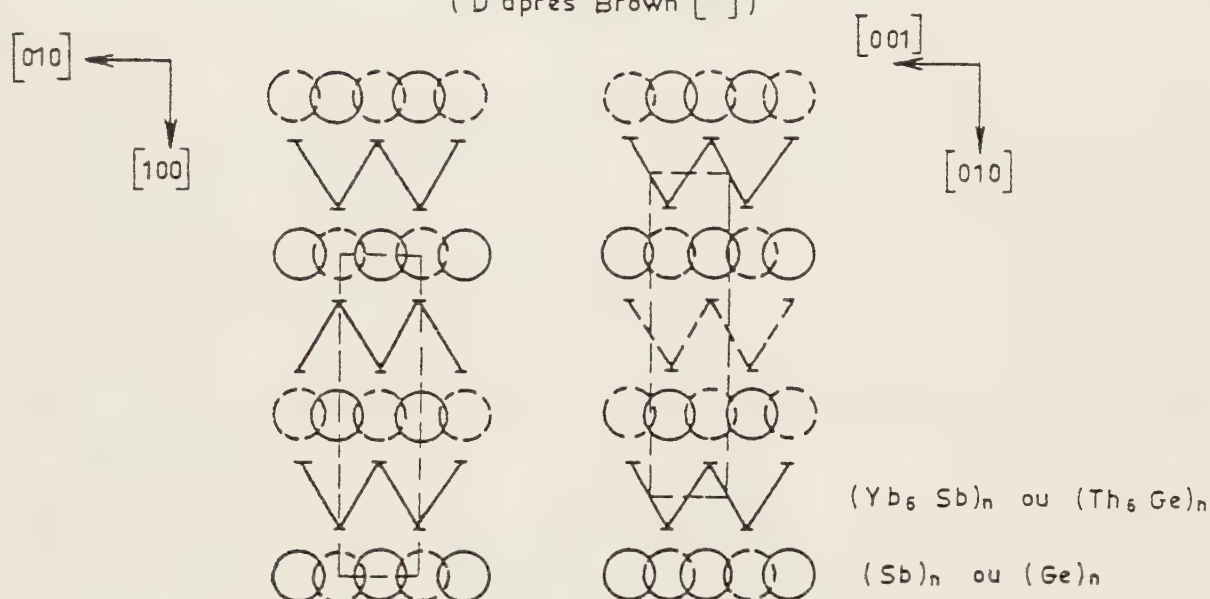


FIGURE 50 : a) Projection ($// [001]$) et représentations simplifiées ($// [001]$ et $// [010]$) de B ThGe₂
b) Projection ($// [100]$) et représentations simplifiées ($// [100]$ et $// [001]$) de A ThGe₂ ou YbSb₂ (structure ZrSi₂)

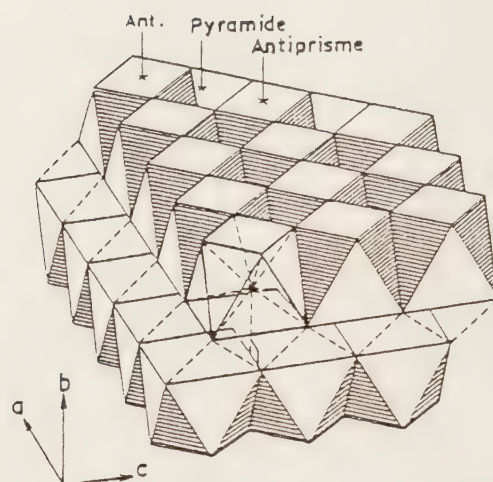
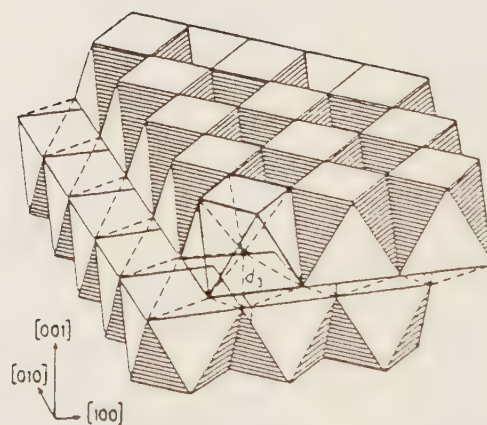


FIGURE 51 : a) Empilement des antiprismes de ZrSi_2



b) Empilement des antiprismes de UAs_2

trop influencer les valeurs des paramètres a' et c' car seul l'atome, centré au milieu de la base de la maille (plan xoz), en est affecté.

En conclusion, la maille devient orthorhombique avec des paramètres a' et c' voisins ($\approx a$), tandis que b' doit doubler ($b' = 2c$). Elle se compose de feuillets $(Yb_6 Sb)_n$ d'épaisseur relativement mince ($e = 3,46 \text{ \AA}$) alternés avec des couches $(Sb II)_n$ quasi planes ($e' = 0,17 \text{ \AA}$) distantes de $2,348 \text{ \AA}$ des feuillets.

La distance $Sb(I) - 2Sb(I)$ ($= 2,966 \text{ \AA}$) s'avère être la plus courte distance interatomique très peu supérieure à celle rencontrée dans l'antimoine élémentaire ($2,84 \text{ \AA}$), qui forme des chaînes en dents de scie, d'axe parallèle à Oz , contrairement aux paires d'atomes de Sb isolées de $La Sb_2$ ($2,79 \text{ \AA}$ pour $Sb(I) - Sb(I)$ de $Sm Sb_2$). Cette disposition en dents de scie est analogue à celle des plus courtes distances intermétalliques ($Yb - 2Yb = 4,062 \text{ \AA}$) légèrement inférieures à celles des paires $Sm-Sm$ de $Sm Sb_2$ ($4,253 \text{ \AA}$).

Ces courtes distances interatomiques anioniques entraînent la formation de liaisons entre ces atomes, contrairement à ce qui se passe dans la structure du type $PbFC1$. De plus la haute conductibilité électrique $\angle 110 \angle$ de $YbSb_2$ confirme le caractère métallique de cette structure.

Celle-ci se rencontre également dans le système Th-Ge.
En effet on obtient :

pour $T < 650^\circ C$	A - $ThGe_2$ de type $Zr Si_2$ (cf. UGe_2)
pour $T > 650^\circ C$	B - $Th_{0,9} Ge_2$

A - Th Ge₂

orthorhombique

$$a = 4,223; \quad b = 16,911$$

$$\text{et } c = 4,051 \text{ \AA}$$

$$C m c m (Zr Si_2)$$

$$\text{ou } D_{2h}^{17} \quad \text{ou } C_{49}$$

extinctions

$$h + k = 2n + 1 \quad (hk1)$$

$$h = 2n + 1 \quad (h01)$$

systématiques

positions

spéciales

$$\text{Th en 4 (c) avec } y = 0,1037$$

$$\text{Ge II " } y' = 0,7490$$

$$\text{Ge I " } y'' = 0,4512$$

$$\text{Th en 4 (g) avec } x = 0,1396$$

$$\text{Ge I 4 (h) } x' = 0,3005$$

$$\text{Ge II 2 (d)}$$

$$\text{Ge II 2 (b)}$$

environnement

atome	voisins	NC	distance		NC	distance
Th	Th	2	4,052		2	4,023
		2	4,223		2	4,160
		2	4,051		2	4,189
Ge I	Ge I	4	3,070	$\begin{pmatrix} R_2 \\ R_3 \\ R_1 \end{pmatrix}$	1	4,646
		2	3,278		4	3,060
		2	3,210		2	3,072
Ge II	Ge II	2	3,240	$\left\{ \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} \right\}$	2	3,118
		4	2,923		4	2,894
		2	3,211		4	3,072
Ge I	Ge I	2	3,240		4	3,118
		2	2,614		2	2,621
		4	3,070		4	3,070

Brown [111] affirme que dans ces 2 composés la coordination du thorium est 4 + 2 + 2. Or nos calculs font apparaître plutôt une coordination 10 (4 + 2 + 2 + 2) dans B - Th Ge₂ dans lequel $R_3 > R_1 \gtrsim R_2$ (cf. YbSb₂) et une coordination 10 indiscutable

pour $A = \text{ThGe}_2$ avec $R_3 \gtrsim R_1 > R_2$. Nous retiendrons donc pour ces composés la coordination 10.

Les figures 50 (a) et (b) nous permettent de comparer ces 2 structures qui se déduisent l'une de l'autre ($A \longrightarrow B$) par la simple translation du feuillet marqué (xyyx) dans la figure 50 de $\frac{1}{2} (a_A^2 + c_A^2)^{1/2}$ dans la direction $[101]_A$ en tenant compte du fait suivant :

$$\vec{a}_A = \vec{c}_B ; \vec{b}_A = \vec{a}_B \text{ et } \vec{c}_A = \vec{b}_B$$

et en prenant la même origine pour les 2 mailles.

D'ailleurs on retrouve ce type de relation pour α et β ThSi_2 (α ThSi_2 , tétragonal, $I4_1/\text{amd}$ avec $Z = 4$ observé également pour $\text{ThGe}_{1,62}$, ThGa_2 ; et β ThSi_2 hexagonal de type AlB_2 , $C 6/\text{mmm}$ avec $Z = 1$ que l'on rencontre également pour ThM_2 avec $M = \text{Al}, \text{Zn}, \text{Gd}, \text{Ag} \dots$ et $\text{ThGe}_{1,5}$), mais ces structures se construisent suivant des arrangements atomiques très différents et trop éloignés de ceux de nos structures-types.

Néanmoins Brown constate que le nombre de coordination du thorium dans tous ces composés ThX_2 varie de la manière suivante :

	C 32	$\longrightarrow$	C c	$\longrightarrow$	C 49	$\longrightarrow$	C 38
	C 6/mmm ou D_{6h}^1		I $4_1/\text{amd}$ ou D_{4h}^{19}		C mcm ou D_{2h}^{17}		P4/nmm ou D_{4h}^7
	hexagonal		tétragonal		orthorhombique		tétragonal
	NC = 12		8 + 4		4 + 2 + 2		4 + 1 + 4
ex.	$\text{ThGe}_{1,5}$		$\text{ThGe}_{1,62}$		A - ThGe_2		ThSb_2
	β $\text{ThSi}_{1,67}$		α ThSi_2		ZrSi_2		UAs_2

Mais nous préférons :

	C ₃₂	$\longrightarrow$	C _c	$\longrightarrow$	C ₄₉	$\longrightarrow$	C ₃₈
	NC = 12		10 + 2		4 + 2 + 2 + 2		4 + 1 + 4

Pour A et B - ThGe_2 on observe donc des feuillets $(\text{Th}_6 \text{Ge})_n$ d'épaisseur égale à 3,507 et 3,675 Å respectivement, alternés avec des couches quasi-planes d'atomes de germanium (d feuillet-couche = 2,491 et 2,323 Å resp.)

Cependant ces 2 formes A et B ne sont pas des formes allotropiques mais correspondent à des compositions distinctes :



La sous-stoechiométrie observée pour B, très courante dans le système Th-Ge ($\text{Th-Ge}_{1,5}$, $\text{Th-Ge}_{1,62}$) s'observe dans de nombreux composés appartenant presque toujours au groupe anti- Fe_2As , les lacunes apparaissant le plus souvent dans les sites 2 (a) de façon désordonnée :

$\text{Ce As}_{1-x} \text{S}$, $\text{Pu S}_{0,9} \text{S}$, $\text{Zr}_{2,00} \text{Si}_{1,90} \text{Se}_{1,99} \dots$
et quelquefois ordonnée :

V P_{1-x} , Nb P_{1-x} , $\text{Er Se}_{1,8}$
et plus rarement dans les sites 2 (c) :

$\text{Zr As Te}_{0,5}$
que l'on rencontre normalement dans les composés de structure du type $\text{Cu}_2 \text{Sb}$:

$\text{Cu}_{2-x} \text{Te}$, $\text{Ni}_{2-x} \text{Te}$ avec $x \leq 0,5$ et les composés de compositions similaires.

Quelquefois même le composé isotype de U As_2 (ou relativement proche) n'existe que sous une forme lacunaire, le composé saturé n'appartenant pas à nos structures de base :

VP_{1-x} et NbP_{1-x} dérivent du type anti- Fe_2As alors que VP_2 et NbP_2 cristallisent comme Nb As_2 .

$\text{Zr As Te}_{0,5}$ est quadratique tandis que $\text{Zr As}_{0,72} \text{Te}_{1,31}$ adopte une structure orthorhombique nettement différente.

Enfin on peut également observer les deux formes avec des structures apparentées :



Analysons de façon plus approfondie ces différents cas.

II.1.6 - Composés Ln X Y

Parallèlement aux composés $An X Y$ il existe des composés ternaires $Ln X Y$, cependant leur étude structurale n'est pas achevée (sauf pour $Ce As S$) car elle s'avère assez compliquée. En effet on observe plusieurs structures différentes.

- Pour $Gd As Se$ les paramètres observés sont :

$$a' = 3,99 \quad b' = 3,95 \quad \text{et} \quad c' = 8,77 \text{ \AA}$$

$$(a' \simeq b' \simeq a \quad \text{et} \quad c' = c)$$

- Les composés $Ln P S$ cristallisent avec une maille orthorhombique :

$$Gd P S : P 22_1 2 \text{ (ou } D_2^2) \text{ avec } Z = 8 \text{ et :}$$

$$a' = 5,41 \quad b' = 5,37 \quad \text{et} \quad c' = 16,76 \text{ \AA}$$

$$(a' \simeq b' \simeq a \sqrt{2} \quad \text{et} \quad c' = 2 c)$$

On relève l'extinction systématique pour $(0 k 0)$ avec $k = 2n + 1$. Le caractère non métallique de ces composés doit provenir de la présence de liaisons anion-anion formant des chaînes en zig-zag ou des paires d'atomes P , S ou $P-S$.

- Les composés, formés avec des anions plus volumineux, présentent des diffractogrammes de rayons X caractéristiques de la structure anti- $Fe_2 As$ avec une déficience en élément X :

$Ln Sb Te$ ($Ln = La \dots Sm, Gd \dots Tb, Y$)

$Ln Sb S$ ($Ln = La \dots Nd$)

$La As Se$ et $La Sb Se$ $\angle 987$

Cependant une étude du système $LaSb_2 - LaTe_2$ nous révèle pour le domaine $(0 \leq x \leq 1,5)$ de $La Sb_x Te_{2-x}$, et donc pour la composition $x = 1$ ($La Sb Te$), la présence d'une solution solide orthorhombique continue, limitée à ses extrémités par deux composés quadratiques (ou pseudo-) $La Te_2$ et $La Sb_{1,5} Te_{0,5}$. $\angle 977$

- Structure $Ce As S$ -

La structure cristalline du sulfoarséniure de cérium appartient au groupe d'espace $P 2_1/b$ de symétrie monoclinique $\angle 1127$ avec les

paramètres suivants :

$$a' = 4,047$$

$$b' = 5,616$$

$$c' = 17,450 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \gamma' = 135,85^\circ$$

La relation entre cette maille et la maille hypothétique de type anti-Fe₂As s'établit comme suit :

$$a' = a = 4,047 \text{ \AA} \quad)$$

$$b' = b \sqrt{2} \quad \text{d'où} \quad b = \frac{b' \sqrt{2}}{2} = 3,970 \text{ \AA} \quad \}$$

$$c' = 2 c \quad \text{d'où} \quad c = 8,725 \text{ \AA}$$

$$\text{et} \quad \gamma' \simeq \gamma + 45^\circ \quad \text{d'où} \quad \gamma = 90,85^\circ$$

D'ailleurs cette structure présente, selon les auteurs, une pseudo-période $c'/2$ et de plus peut être décrite dans le groupe $P 2_1/n$ (absent des tables internationales) conduisant aux paramètres :

$$a'' = 4,047$$

$$b'' = 3,938$$

$$c'' = 17,450 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \gamma'' = 90,50^\circ$$

Ce composé présente toutes les caractéristiques du groupe anti-Fe₂As, avec en plus une déformation monoclinique entraînant de légères distortions dans les polyèdres de coordination des différents atomes, sans en changer la coordinence. En effet dans les couches (As)_n presque planes ($e' = 0,03 \text{ \AA}$), les atomes d'arsenic forment des quadrilatères gauches dont le plan moyen reste perpendiculaire à l'axe Oz (distances As-As) des côtés de ces quadrilatères 2,52; 2,60; 3,11 et 3,09 Å). Entre deux couches d'atomes d'arsenic ($d = 5,078 \text{ \AA}$) se trouve un feuillet de sulfure de cérium ($e = 3,647 \text{ \AA}$) formé par l'assemblage de pyramides à base presque carrée (SCe₅). La composition moyenne du feuillet reste toujours (Ce S).

La sous-stoechiométrie de ce composé peut être très élevée puisque l'on peut atteindre la composition CeAs_{0,5} tout en conservant la même structure cristalline.

II.1.7 - Structure Ce Se₂

Tandis que PuS adopte le type anti-Fe₂As, PuS₂ préfère une maille monoclinique, de type CeSe₂, avec les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a' &= 7,962 &= 2a &) \\ b' &= 3,981 &= a &) \quad a = 3,943 &) \\ c' &= 7,962 \text{ Å} &= c & \text{ et } c = 7,962 \text{ Å} &) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{pour PuS } 1,8 \\ \text{et } \beta' = 90^\circ &= \beta \end{array} \right. \end{aligned}$$

Marcon [907] a étudié cette structure à l'aide d'un monocristal de CeSe₂ :

$$\begin{aligned} - \quad a' &= 8,42 \\ b' &= 4,21 \\ c' &= 8,48 \text{ Å} \quad \text{et } \beta = 90^\circ \end{aligned}$$

- groupe d'espace P2₁/a avec Z = 4

- positions atomiques : tous en 4 (e) avec :

$$\begin{array}{lll} \text{Ce} & x = 0,126 & y = -0,280 & z = -0,224 \\ \text{Se}^- & 0,118 & 0,173 & 0,501 \\ \text{Se}^- & 0,125 & -0,258 & 0,134 \end{array}$$

(xy z, $\bar{x} \bar{y} \bar{z}$, $\frac{1}{2} + x \frac{1}{2} - y$ z, $\frac{1}{2} - x \frac{1}{2} + y \bar{z}$)

Comme dans le cas précédent Ce As S, l'antiprisme d'Archimède se déforme et fait apparaître une liaison Se-Se courte (2,47 Å) (figure 52) qui a conduit à considérer que les composés de ce type sont des polychalcogénures de formule :



Les travaux de Pardo et coll. [1137] sur la dissolution de ces composés (LnY₂) en milieu acide qui ont mis en évidence l'existence de ces 2 types d'anions (Y⁻ → H₂Y alors que (Y - Y)⁻ → Y élémentaire), et les mesures de résistivité (isolants électriques) confirment la présence de tels ions. Celle-ci impose aux dichalcogénures de terres rares et de plutonium de cristalliser

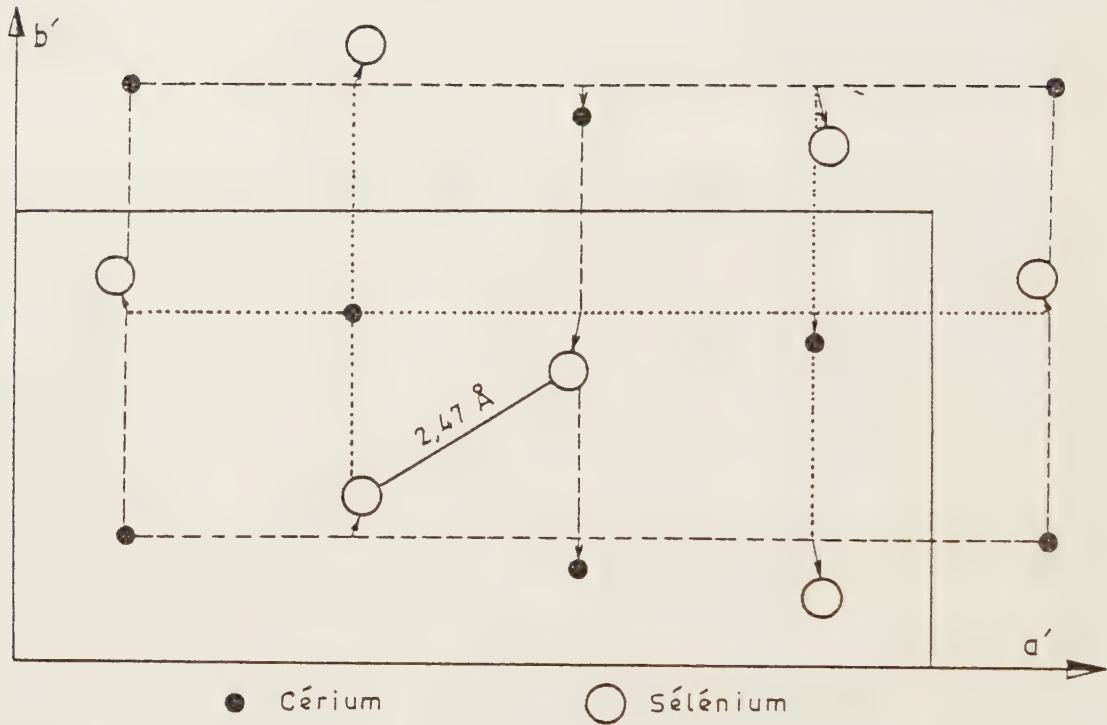


Figure 52: Structure cristalline du composé CeSe_2 : Projection le long de l'axe c . La maille exacte (monoclinique) est représentée en trait plein. La pseudo-maille type Fe_2As et ses axes de symétrie sont indiqués respectivement en tirets et en pointille. Les déplacements des atomes par rapport à cette pseudo-maille sont représentés par des flèches (d'après Marcon /90/).

dans une maille multiple de celle de UAs_2 . Si $PuS_{1,8}$ possède bien les caractéristiques que nous avons définies pour les composés de type anti- Fe_2As (sous-stoechiométrie souvent prononcée, feuillets pyramidaux avec $e = 3,694 \text{ \AA}$ et $d = 2,134 \text{ \AA}$), PuS_2 et $CeSe_2$ sont stoechiométriques, mais présentent aussi des feuillets pseudopyramidaux ($e = 3,799 \text{ \AA}$) alternés avec des couches quasi-planes ($e' \leq 0,2 \text{ \AA}$ pour $CeSe_2$ et $d = 2,26 \text{ \AA}$) très compactes et présentant des paires anioniques isolées.

On rencontre cette structure $CeSe_2$ pour :

LnS_2 (du La jusqu'au Sm)

$LnSe_2$ (du La jusqu'au Nd) et PuS_2 tant que les composés lacunaires correspondants se répartissent entre 2 types de structures :

- anti- Fe_2As

- $ErSe_{1,8}$ (orthorhombique de groupe d'espace $Cmma$), cette dernière structure qui présente des lacunes ordonnées est reliée à la précédente par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} a' &= 2 a \\ b' &= 4 a \\ c' &= 3 c \end{aligned}$$

$$\text{II.1.8 - } \frac{VP}{VP_{1,75}}_{1-x} \text{ et } \frac{NbP}{NbP_{1,7}}_{1-x}$$

Ces composés lacunaires sont des conducteurs de type métallique et cristallisent dans des mailles pratiquement identiques à celle de UAs_2 ; cependant les lacunes s'ordonnent, comme pour $ErSe_{1,8}$. Les raies de surstructures viennent confirmer cet ordre et le groupe d'espace devient $P\bar{4}m2$ pour $VP_{1,75}$ avec $Z = 8$ et

$$\begin{aligned} a' &= 6,3237 \text{ et } c' = 7,2671 \text{ \AA} \\ a' &= 2 a \text{ et } c' = c \end{aligned}$$

La surstructure de Nb $P_{1,7}$ diffère de la précédente car les paramètres deviennent :

$a' = 7,468$ et $c = 7,649 \text{ \AA}$ (4/mmm)
et se relie à a et c par les relations $a' = a\sqrt{5}$ et $c' = c$.

Cette dernière correspondance peut paraître assez compliquée, mais elle s'observe également pour les scheelites, $MoNi_4$, Ti_2Ga_3 et $La_4Re_2O_{11}$.

Jeitschko et coll. $\overline{[114]}$ ont étudié en détail le cas de VP_{1-x} ($VP_{1,75}$) et ont obtenu les paramètres structuraux suivants :

V(I)	en 4 (j)	occupation 1	$x = 0,2502$	$y=0$	$z = 0,2619$
V(II)	4 (k)	1	0,2555	1/2	0,2548
P(I)	4 (j)	1	0,2480	0	0,6063
P(II)	4 (k)	1	0,2494	1/2	0,5995
P(III)	1 (b)	1	1/2	1/2	0
P(IV)	4 (j)	0,367	0,4658	0	0,9981
P(V)	8 (l)	0,437	0,2116	0,2818	0026

$\overline{P4m2}$

B = 0.46	)					
38	{	2 (c)	1	1/4	1/4	0,2580 0,52
52	)					
46	{	2 (c)	1	1/4	1/4	0,6032 0,61
71	)					
40	(					
40	)	2 (a)	0,75	1/4	3/4	0 <u>2,2</u>
40	(					

$\overline{P4m2}$ (suite)

$P 4/nmm$

La figure 53 reproduit le plan xoy de cette maille dans lequel s'ordonnent les lacunes. La déformation enregistrée, due à la répartition ordonnée de ces lacunes, se traduit par des axes a' et b' doubles de a et b .

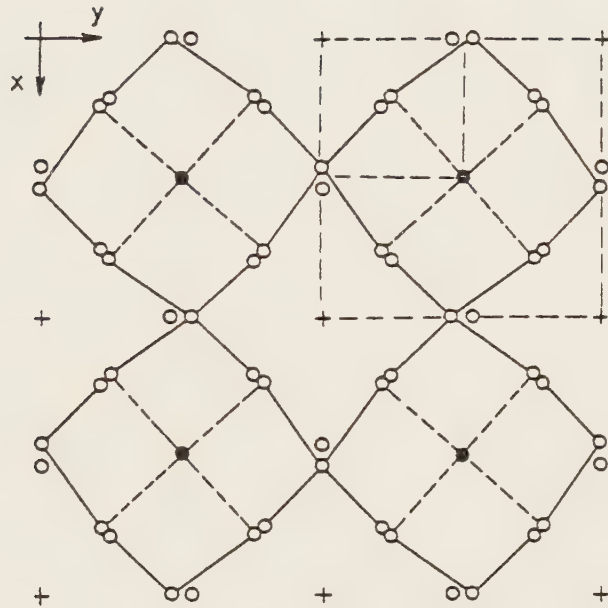


Figure_53 : Plan (xoy) de quatre mailles $VP_{1,75}$
(d'après Jeitschko /114/).

Points noirs : représentent les positions P occupées entièrement

Petits cercles : représentent les positions P occupées partiellement

Les croix : indiquent l'origine de la maille ainsi que les sites totalement vides.

A part cette base quadruple, nous retrouvons tous les caractères de la structure de UAs_2 , et en particulier l'existence de couches (P)n quasi-planes ($e' = 0,0327 \text{ \AA}$) alternées avec des feuillets pyramidaux (VP)n ($e = 3,517$ et $d = 1,876 \text{ \AA}$).

Ce composé $VP_{1,75}$ se compare d'ailleurs à $Ni Si As$ dans lequel la couche se compose uniquement d'atomes de silicium correspondants aux atomes P des sites 1 (b), 4 (f) et 8 (l). Comme le silicium se trouve très rarement dans des sites tétraédriques (sauf dans $Ca Si_2$ de structure du type CaF_2) il vaut mieux envisager des sites de coordinence plus élevée, c'est à dire qu'il faut tenir compte des atomes non métalliques qui lui sont également liés. Dans la structure du type anti- Fe_2As nous devons donc prendre en considération les 4 autres atomes de Si dans l'environnement de chaque silicium, d'autant plus que ces liaisons Si-Si caractérisent cette structure. La présence de lacunes abaisse cette coordinence globale très sérieusement (de 8 (4 M + 4 X) à 7,5 (4 M + 3,5 X) en moyenne).

Bien qu'elle ne soit pas entièrement déterminée, la superstructure de $NpP_{1,7}$ diffère de celle de $VP_{1,75}$ et suggère la possibilité d'existence de séries de phases VP_{2-x} et NbP_{2-x} avec des surstructures variées, toutes cependant basées sur la maille UAs_2 . Des structures similaires sont connues :

V C_{1-x} (NaCl déficitaire)
T Si_{2-x} (T = métal de transition) ($Ti Si_2$)
T X (chalcogénures des métaux de transition) ($Ni As$)

Au contraire la structure $Nb As$ ne présente pas les caractères de $U As_2$ et se décrit à l'aide de prismes trigonaux orientés dans une direction bien précise. On pourrait également décrire la structure de UAs_2 à l'aide de ces prismes, mais ceux-ci ne correspondent qu'à un sous motif des antiprismes d'Archimède,

chaque antiprisme renfermant 2 prismes trigonaux perpendiculaires et parallèles chacun à un petit axe de la maille. Cela provient uniquement des distances métal-élément non métallique. La transition entre ces deux polyèdres se fait naturellement lentement, l'un de ces intermédiaires étant représenté par la famille de composés des types $Zr As Te$ orthorhombique et $Nb P S$. Fe_2P avec $U As_2$ représentent les cas extrêmes.

II.2 - Structures non lamellaires.

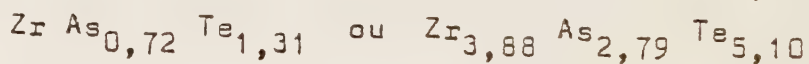
II.2.1 - Structure Zr As Te orthorhombique et Nb P S

II.2.1.1 - Structure $Zr_{3,88}As_{2,79}Te_{5,10}$

Dans le tableau XL, les composés Zr As Y et Zr Si Y (Y = S, Si et Te) se classent dans le type anti- Fe_2As et peuvent être lacunaires. En effet Zr Si Se et Zr As Se s'écrivent : $Zr_{2,00} Si_{1,90} Se_{1,99}$ et $Zr_{2-\epsilon} As_2 Se$.

Leur structure appartient au système quadratique de groupe d'espace $P 4/nmm$ décrit au début de ce chapitre.

Cependant il existe aussi un composé ternaire orthorhombique formé entre le zirconium, l'arsenic et le tellure, de formule :



Ses données cristallographiques sont : $\overline{1157}$

- Le système cristallin est orthorhombique (groupe spatial $I mmm$, $Z = 4$) de paramètres :

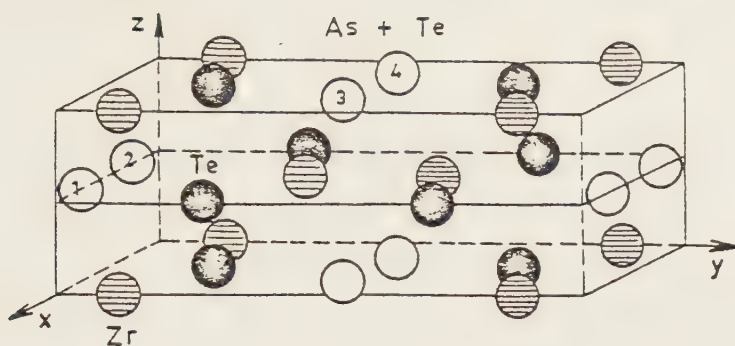
$$a' = 5,64; \quad b' = 13,37 \quad \text{et} \quad c' = 3,78 \text{ \AA}$$

- Les positions atomiques sont les suivantes :

Zr	en 4 (g)	0 y 0	avec y = 0,1242
Te	4 (h)	0 y' 1/2	y' = 0,2931
As - Te	4 (f)	x 1/2 0	x = 0,2528

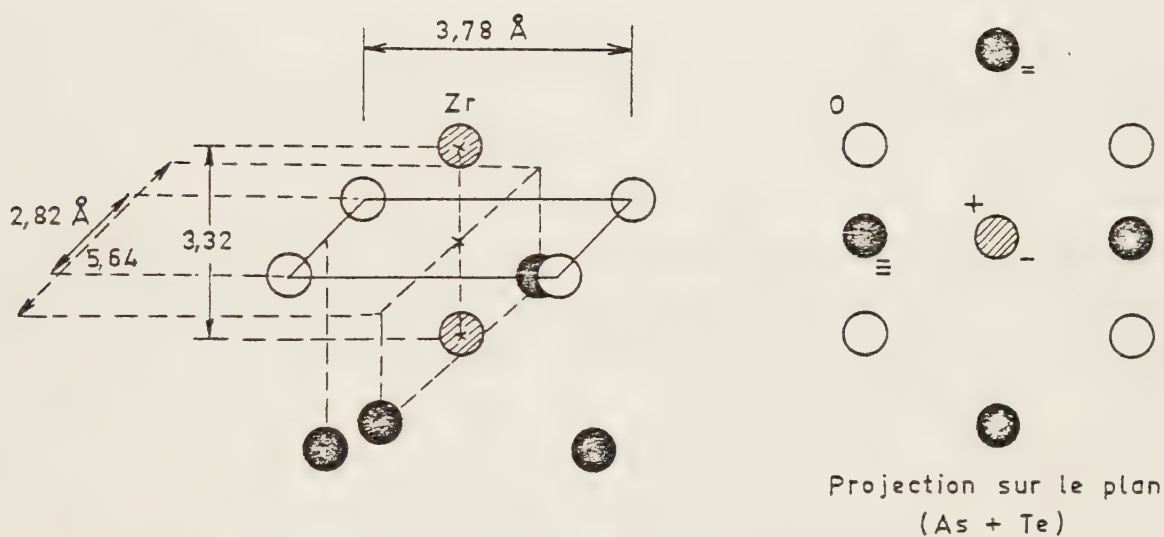
La figure 54 représente cette maille avec une distribution statistique du site 4 (f) : $2,79 As + 1,10 Te$.

D'importantes différences distinctent cette structure de celle du groupe anti- Fe_2As :



D'après Mosset /115/

Figure 54 : Structure cristalline de ZnAsTe orthorhombique



Coté 0 : Sur le plan (As + Te)
Coté + : Au-dessus du plan
Coté - : En dessous du plan
Les cotes - , = et ≡ : Indiquent
que l'on se trouve de plus en plus bas

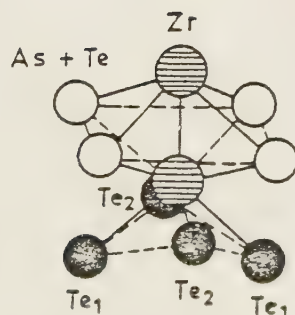


Figure 55 : Environnement du zirconium/115/

- l'antiprisme d'Archimède, caractérisant le polyèdre d'environnement du zirconium, se déforme (fig. 55), les 4 sites (h) occupés par le tellure ne sont plus coplanaires.

- il manque la 9ème liaison métal-non métal dirigée suivant l'axe de l'antiprisme, remplacée par une liaison métal-métal ($Zr - Zr = 3,321 \text{ \AA}$ à comparer avec $Zr - Zr = 3,17$ et $3,22 \text{ \AA}$ dans la variété hexagonale de Zr et $3,12 \text{ \AA}$ pour la forme allotropique cubique), située de l'autre côté du zirconium par rapport au plan (As + Te) (ou plans Te(II) de UTe_{2-x}).

- l'environnement des atomes de tellure en position 4 (h) (NC = 4) coïncide à peu près avec celui de As(I) de UAs_2 , alors que l'environnement des atomes des plans (As + Te) nécessite la présence de liaisons entre ions de même nature. En effet, compte tenu que plus d'un tiers des atomes sont des ions tellures, donc assez gros, les liaisons s'établissent sur de très courtes distances ($2,788$ à $2,852 \text{ \AA}$ contre $2,795 \text{ \AA}$ entre 2 atomes As(I) dans UAs_2); ainsi chaque atome (As + Te) est coordonné à 4 Zr et à au moins un atome (As + Te). Celui-ci est responsable de la formation de paires ($2,786 \text{ \AA}$).

- lacunes cationiques, $Zr_{3,88}$ au lieu de $Zr_{4,00}$.

Ainsi il s'avère assez difficile de comparer ces 2 structures bien que la position du zirconium par rapport au plan des sites (As + Te) pour la symétrie orthorhombique, et au plan des atomes en position 2 (a) pour UAs_2 , paraisse être indépendante de la nature du chalcogène et des atomes de ces plans :

Zr As S	quadratique	Zr-As (S)	= 2,83
Zr As Se	"	Zr-As (Se)	= 2,85
Zr Si Se	"	Zr-Si	= 2,82
Zr Ge Se	"	Zr-Ge	= 2,86
Zr As Te	orthorhombique	Zr-(As+Te)	= 2,87 $\text{\AA}$

II.2.1.2 - Structure Nb_PS

Cependant on retrouve les caractéristiques de cette structure orthorhombique dans celle des ternaires NbPS, NbPSe et TaPS décrits par Donohue et Bierstedt [1167]. Ces composés cristallisent dans le même groupe d'espace Imm.

Les polyèdres de coordination restent les mêmes que ceux observés précédemment avec des liaisons Nb - élément non métallique pratiquement égales, et une distribution non statistique, mais bien déterminée des trois sortes d'atomes dans trois sites distincts (Fig. 56).

On retrouve la même maille cristalline en permutant a et c, et les paires d'atomes P distants de 2,21 et 2,13 Å dans Nb P S et Nb P Se.

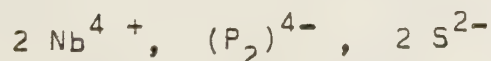
Pour respecter ces paires d'atomes nous pouvons représenter la structure de NbPS par des plans (P)_n très compacts contenant toutes les paires d'atomes P. Ils sont alternés avec des feuillets de tétraèdres (S Nb₄) avec :

$$e = 3,01 \quad \text{et} \quad d = 1,46 \text{ Å} \quad (\text{fig. 56 b})$$

Cependant cela revient à négliger les liaisons inter-métalliques au profit de la covalence des plans (P)_n. Aussi nous pouvons représenter cette structure sous la forme de feuillets formés de polyèdres (P₂ Nb₈) alternés avec des doubles couches planes de soufre avec :

$$e = 2,93 \text{ Å}$$

Cette dernière représentation efface les plans (P)_n mais tient compte des paires P - P existantes, et ainsi d'après Donohue nous pouvons écrire :



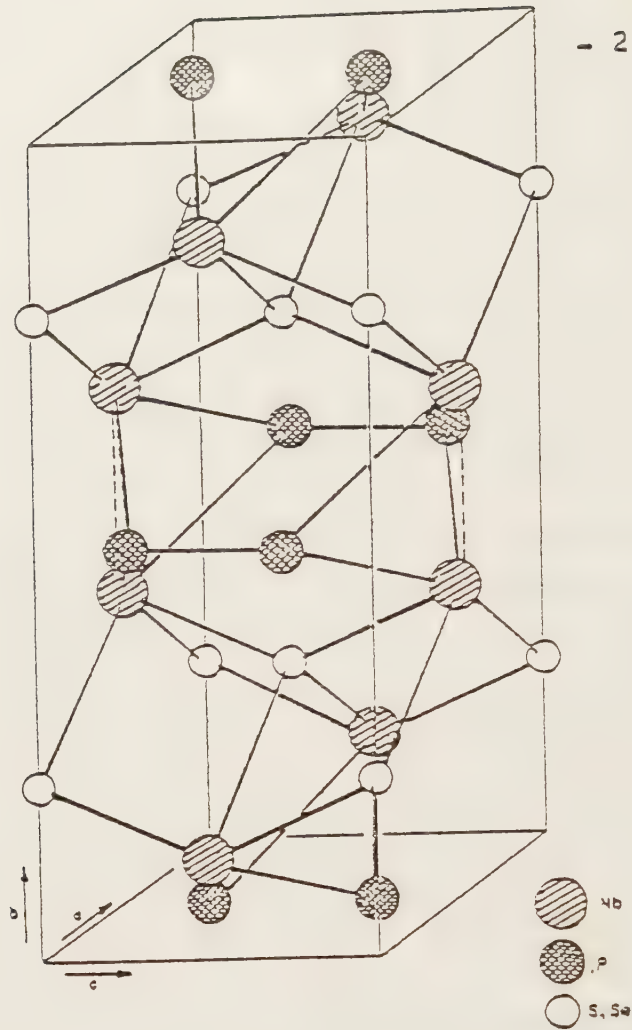
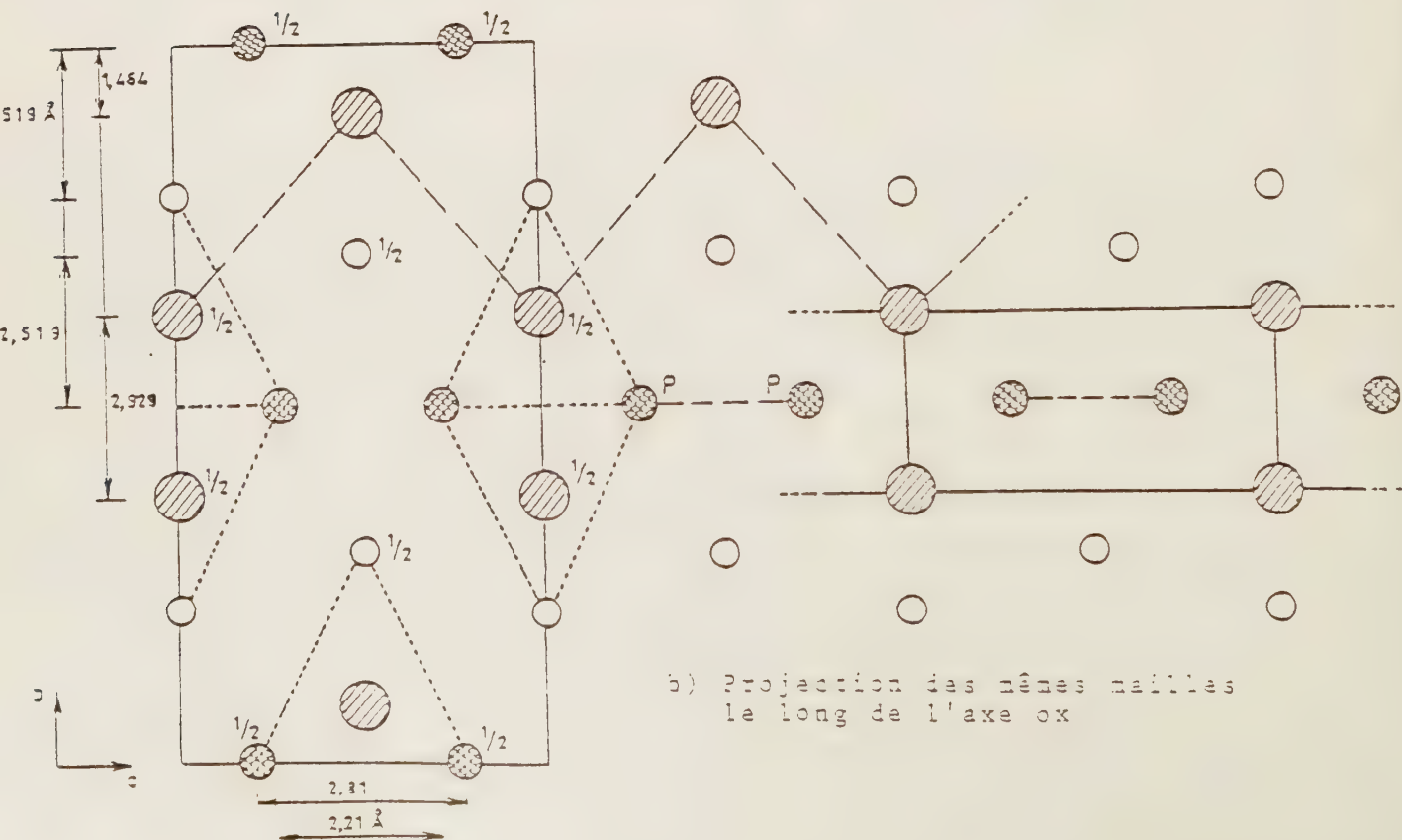


Figure 56 : a) Mailles NbPS et NbPSa
(d'après Donohue /116/)



b) Projection des mêmes mailles
le long de l'axe ox

Bien que Ta Bi Te et Ta Si As soient isotypes de U As₂, au contraire la coordination de Nb ou Zr de NbPS et Zr As Te orthorhombique ressemble à celle de NbP₂ ou NbAs₂. On peut décrire cet environnement à l'aide de prismes trigonaux accolés 2 à 2 dans une direction de l'espace par leurs rectangles de base (le long de l'axe c pour Nb P S) formant dans une autre direction de l'espace (a pour NbPS) des rangées de tubes triangulaires. Deux doubles rangées consécutives se trouvent translatées de $\frac{1}{2} \sqrt{a^2 + c^2}$ l'une par rapport à l'autre. On observe le même empilement de prismes trigonaux dans UTe₂ (fig. 57), également dans Nb As₂, mais dans cette dernière structure les faces communes aux prismes accolés restent parallèles entre elles sans appartenir à un même plan (fig. 68).

Dans tous les cas on observe des liaisons métal-métal très fortes.

L'antiprisme d'Archimède, très déformé et faisant intervenir ces liaisons M-M, ne convient plus pour décrire ce type de structure beaucoup mieux représentée par les prismes trigonaux.

II.2.1.3 - Autres structures apparentées.

Le mode d'association de ces prismes peut varier et ainsi conduire à de nouvelles structures totalement différentes avec des changements progressifs d'une structure à la suivante. Ainsi nous observons les familles de composés suivantes : [92]

- Nb As₂

La structure est monoclinique, très compacte, et les liaisons présentent un caractère métallique marqué (Mo As₂ qui possède cette structure est supraconducteur).

- Ti As₂

Une moitié des atomes métalliques possède ici un environnement semblable à celui de NbAs₂, tandis que les autres adoptent l'environnement du plomb dans PbCl₂ (fig. 59).

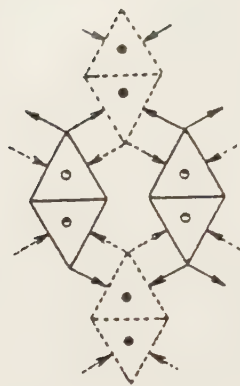


Figure 57 : Structure idéalisée de UTe_2 /120/
 • U d'altitude 0; o U d'altitude 1
 — plans d'altitude 0 et 1
 --- plans d'altitude 1/2

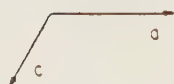
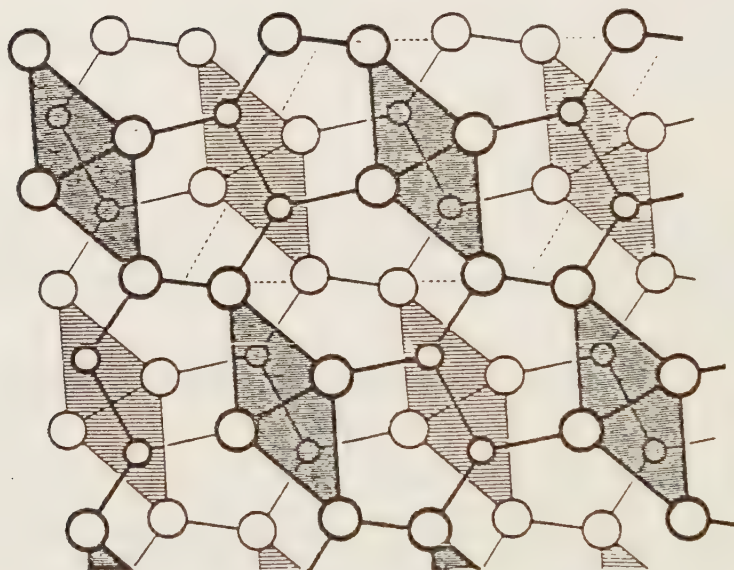


Figure 58 : Structure $NbAs_2$ /92/

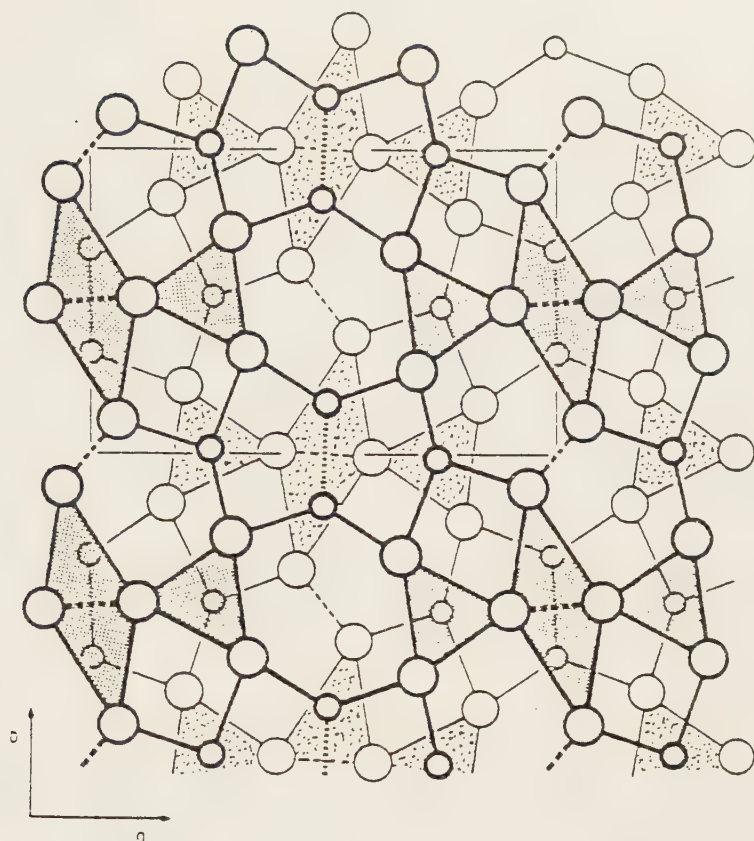


FIGURE_59 : Structure TiAs_2 /92/

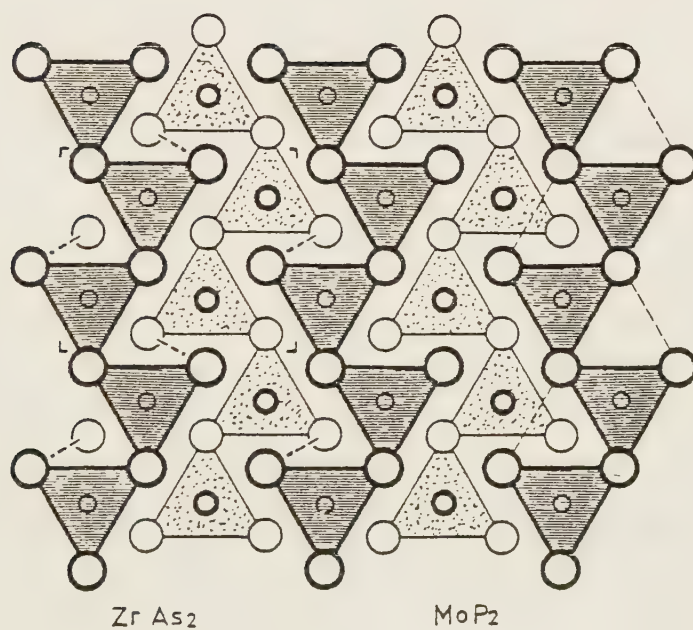


Figure_60 : Structure idéalisée projetée le long de l'axe $[010]$ de ZrAs_2 (ou PbCl_2) et MoP_2

- Mo P₂

Ces composés sont très proches au point de vue structural de ceux de la famille PbCl₂ (fig. 60). Cependant si β W P₂ adopte cette structure, α W P₂ préfère celle de NbAs₂, ainsi la compétition s'ouvre entre ces types de structures comme dans le cas de VP_{1-x} et NbAs₂ respectivement). Ils sont orthorhombiques et leur structure peut être reliée à celles de MoS₂, NbSe₂ et TaSe₂ ...

- Pb Cl₂ - que nous verrons au prochain paragraphe.

- Fe₂ P

Cette structure d'abord étudiée par Hendricks et Kosting [117] puis corrigée par Rundqvist et Jellinek [118] est de symétrie hexagonale et de groupe d'espace P 6 2m (ou D_{3h}³) avec Z = 3 et :

$$- a = 5,865 \quad \text{et} \quad c = 3,456 \text{ \AA}$$

$$- 3 \text{ Fe(I)} \quad \text{en (f)} \quad x \ 0 \ 0, \ 0 \ x \ 0, \ \bar{x} \ \bar{x} \ 0 \quad \text{avec } x = 0,247$$

$$3 \text{ Fe(II)} \quad (\text{g}) \quad x' \ 0 \ 1/2, 0 \ x' \ 1/2, \ \bar{x}' \ \bar{x}' \ 1/2 \quad x' = 0,608$$

$$2 \text{ P(I)} \quad (\text{c}) \quad 1/3 \ 2/3 \ 0, \ 2/3 \ 1/3 \ 0$$

$$1 \text{ P(II)} \quad (\text{b}) \quad 0 \ 0 \ 1/2$$

$$- \text{P(I)} \quad - \quad 3 \text{ Fe (I)} \quad \text{à } 2,22 \text{ \AA}$$

$$- \quad 6 \text{ Fe (II)} \quad \text{à } 2,48 \text{ \AA}$$

$$\text{P(II)} \quad - \quad 6 \text{ Fe (I)} \quad \text{à } 2,29 \text{ \AA}$$

$$3 \text{ Fe (II)} \quad \text{à } 2,38 \text{ \AA}$$

Les atomes du polyèdre de coordination de ces 2 différents types d'atomes de phosphore déterminent un prisme trigonal dans les 2 cas; cependant pour P(I), les 3 atomes de fer (I) sont plus près de l'atome central que les 6 atomes de Fe(II), ce qui est l'inverse pour P(II).

Le nombre de coordination du phosphore est :

$$NC\ p = 9 = 6 + 3 \text{ exactement.}$$

Ces environnements des atomes P sont similaires à ceux rencontrés dans Co_2P (anti- $PbCl_2$) mais leur empilement est totalement différent (fig. 61). Les prismes trigonaux formés par les atomes de fer(II) encerclent les prismes isolés formés par les atomes de fer(I). Ces derniers occupent des sites tétraédriques tandis que les atomes de Fe(II) se trouvent dans des sites pyramidaux à base carrée. Cet ordre cationique ressort de manière évidente dans les ternaires de structure-type Fe_2P ordonnée, tels que Ti Co Ge.

- $Th_7\ Se_{12}$

Ce composé présente également des canaux triangulaires associés par 3, et comme la moitié de ces canaux se décale d'une demi hauteur de maille, il faut 2 groupes de 3 canaux pour définir la maille. Cependant contrairement à $PbCl_2$ et Fe_2P une partie des cations ne possède que 2 liaisons supplémentaires au lieu de 3 (en plus de celles du prisme trigonal) (fig. 62).

II.2.2 - Structure $PbCl_2$ et structures voisines.

Cette structure très courante dans la bibliographie réunit en réalité plusieurs sous-groupes assez bien distincts. L'intérêt que nous portons à cette structure ne repose pas sur des considérations purement cristallographiques car elle est très distordue par rapport à nos structures de référence et difficile à définir (environnement des cations variable selon le composé), mais à sa présence dans l'étude de quelques systèmes tels que Th - (S, Se); U - (S, Se); Th - As et U - Te -S.

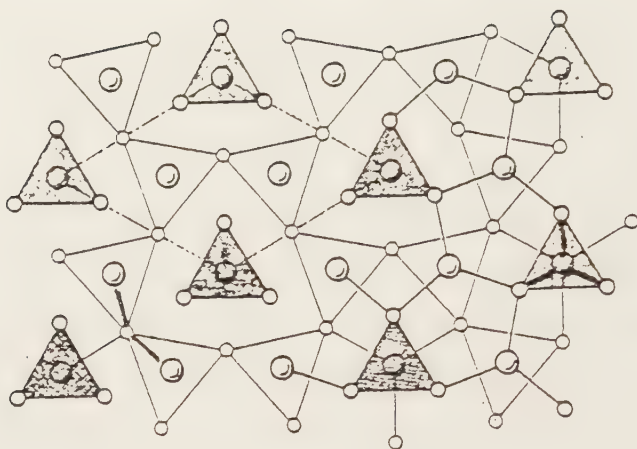


Figure 61 : . Structure Fe₂P /92/

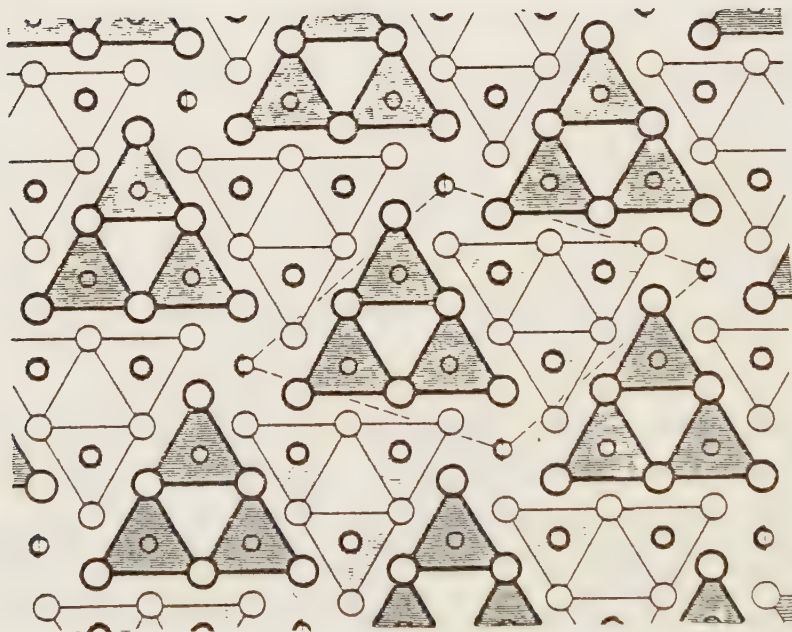


Figure 62 : Structure idéalisée de Th₇Se₁₂ /92/

Données Cristallographiques :

- Orthorhombique :

$$a = 7,608 \quad b = 4,525 \quad \text{et} \quad c = 9,030 \text{ \AA}$$

- $P n m a$ (ou C_{23}) avec $Z = 4$

- tous les atomes en position 4 (c) :

$$\pm (u, v, 1/4; \frac{1}{2} - u, v + \frac{1}{2}, 1/4) \quad \text{avec :}$$

$$u \text{ Pb} = 0,2617 \quad v \text{ Pb} = 0,0956$$

$$u \text{ Cl(I)} = 0,8610 \quad v \text{ Cl(I)} = 0,0742$$

$$u \text{ Cl(II)} = 0,4768 \quad v \text{ Cl(II)} = 0,8270$$

Les figures 60 et 63 représentent cette structure qui peut être considérée comme formée de couches presque planes d'atomes métalliques alternant avec des couches plissées d'atomes non métalliques, parallèles au plan (100).

L'atome de plomb est entouré par 6 atomes de chlore formant un prisme trigonal et 3 autres situés devant les faces latérales du prisme, coplanaires avec l'atome Pb. Les atomes de chlore sont soit pentacoordinés (Cl(II), pyramide quadratique), soit à l'intérieur d'un tétraèdre d'atomes de Pb (Cl(I)).

Les prismes trigonaux $PbCl_6$ que l'on doit écrire $Pb(Cl(II))_4 (Cl(I))_2$, se superposent selon Oy et forment des colonnes ou canaux, et les rangées de colonnes décrivent des "dents de scie" dont le pas correspond à la réunion de deux prismes selon une arête verticale Cl(II) - Cl(II). Toutes les arêtes de cette espèce servent à l'accolement de deux prismes contigus. Chaque rangée se décale de $\frac{b}{2}$ par rapport à ses deux voisines immédiates.

Le motif de base de cette structure repose sur un prisme trigonal dont l'atome de plomb occupe le centre.

Eberle et Schubert [19] divisent cette structure en plusieurs branches, dont les principales sont :

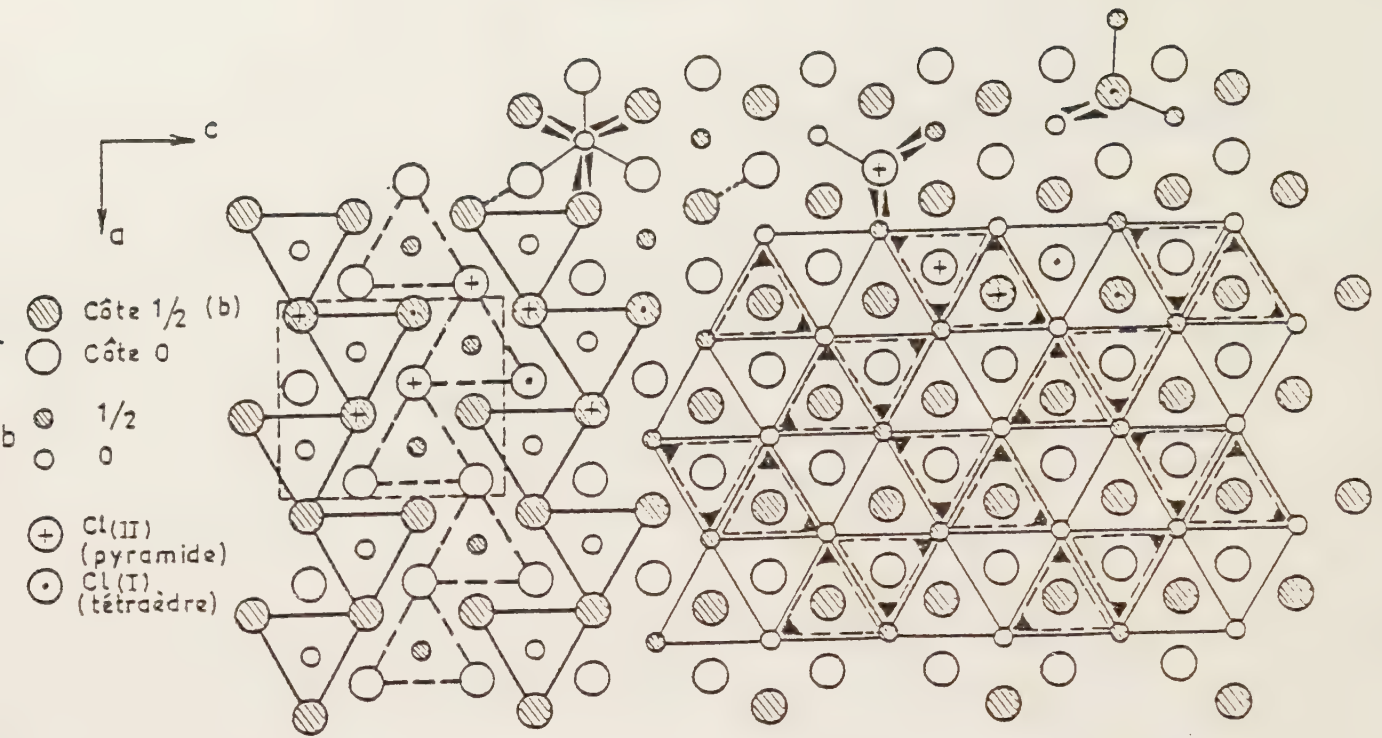


Figure 63' : Structure PbCl_2 et ses trois types d'environnement atomique.

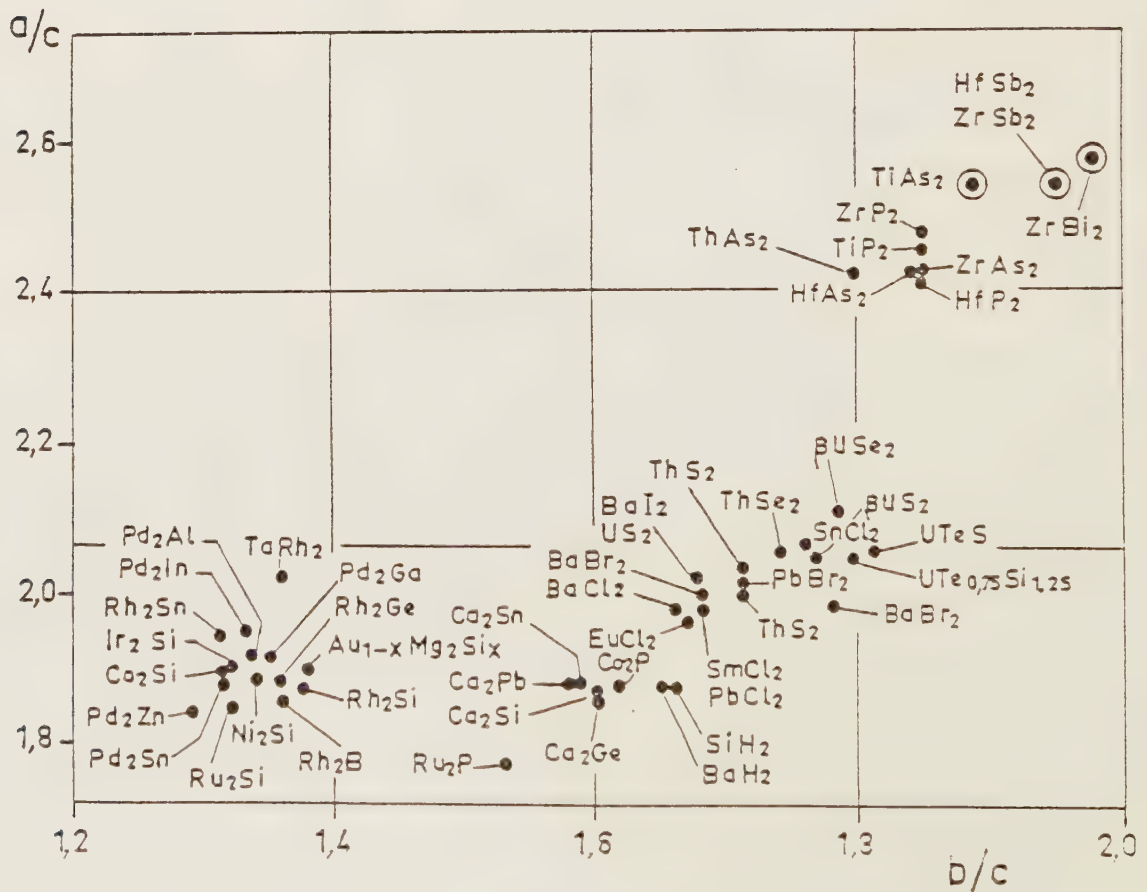
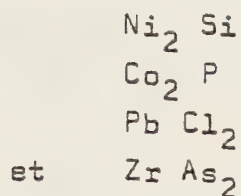


Figure 64 : Les principales branches de la structure du type PbCl_2



Elles se différencient par leur rapport d'axe c/a, et comme pour les structures des types anti-Fe₂As et PbFC1, ces écarts de valeurs de ce rapport expriment des caractères de liaison différents d'une branche à une autre (Fig. 64).

Le seul dipnicture d'actinide ayant la structure ZrAs₂ est α ThAs₂ (fig. 64).

Les disulfures et diséléniums de thorium et d'uranium semblent plutôt se rapprocher du groupe PbCl₂.

Comme pour nos structures de référence il existe des ternaires et en particulier U Te S. Cependant si le chlore occupe les 2 sites anioniques de PbCl₂, dans UTeS le soufre se réserve préférentiellement les sites tétraédriques et le tellure les sites pyramidaux. Khodadad et Guerman [120] considèrent que la structure de UTeS constitue une forme particulière du type PbCl₂ avec l'établissement d'un ordre anionique.

En effet en portant les valeurs des rapports $\frac{a}{c}$ et $\frac{b}{c}$ de ce composé sur la figure 64, le point représentatif s'éloigne notablement du groupe PbCl₂ en direction du groupe ZrAs₂.

La souplesse de cette structure doit avoir son origine dans le fait que les distances interatomiques diffèrent pratiquement toutes les unes des autres :

ex. PbCl ₂ : Pb - 2 Cl à 2,67 Å,				ZrAs ₂ : Zr - 2 As à 2,78 Å)			
	1 Cl	3,05		1 As	2,90	{	4 As(1
	1 Cl	3,08		1 As	2,80		
	1 Cl	2,88		1 As	2,94		
	2 Cl	3,13		2 As	2,86	{	5 As(2
	2 Cl	3,29		2 As	2,78		

Si on essayait de représenter cette structure comme celle de U As_2 , les polyèdres (Cl(II) Pb_5) se disposeraient dans les 3 directions de l'espace, accolés les uns aux autres par une arête ou un sommet commun. Nous n'avons donc plus de feuillet.

Mais Nylund et ses coll. $[\overline{1}21]$ ont montré que les 3 formes cristallines Fe_2P , Co_2P (ou PbCl_2) et Fe_2As pouvaient être décrites à partir de l'assemblage sous 3 modes différents d'un sous-motif commun. Les atomes de phosphore ou d'arsenic forment alternativement des tétraèdres et des pyramides à base carrée (ou presque) qui s'empilent en dessinant des canaux de section triangulaire, parallèle à la direction $[\overline{0}01]$ pour Fe_2P et à la direction $[\overline{0}10]$ pour Co_2P et Fe_2As . Le sous-motif commun se présente sous forme d'un assemblage rhomboédrique (fig. 65 a) et les trois structures correspondent à 3 modes d'empilement de ce sous-motif. L'évolution structurale, dans les solutions solides faisant intervenir 2 structures différentes, semble essentiellement liée aux interactions métalliques alors que l'anion (As, P...) joue un rôle secondaire qui se résume à modifier les distances intermétalliques.

De plus la structure PbCl_2 peut être considérée comme une déformation de celle du type Ni_2In (fig. 66). Celle-ci dérive de la structure Mn P remplie, dérivant elle-même de Ni As $[\overline{9}2]$.

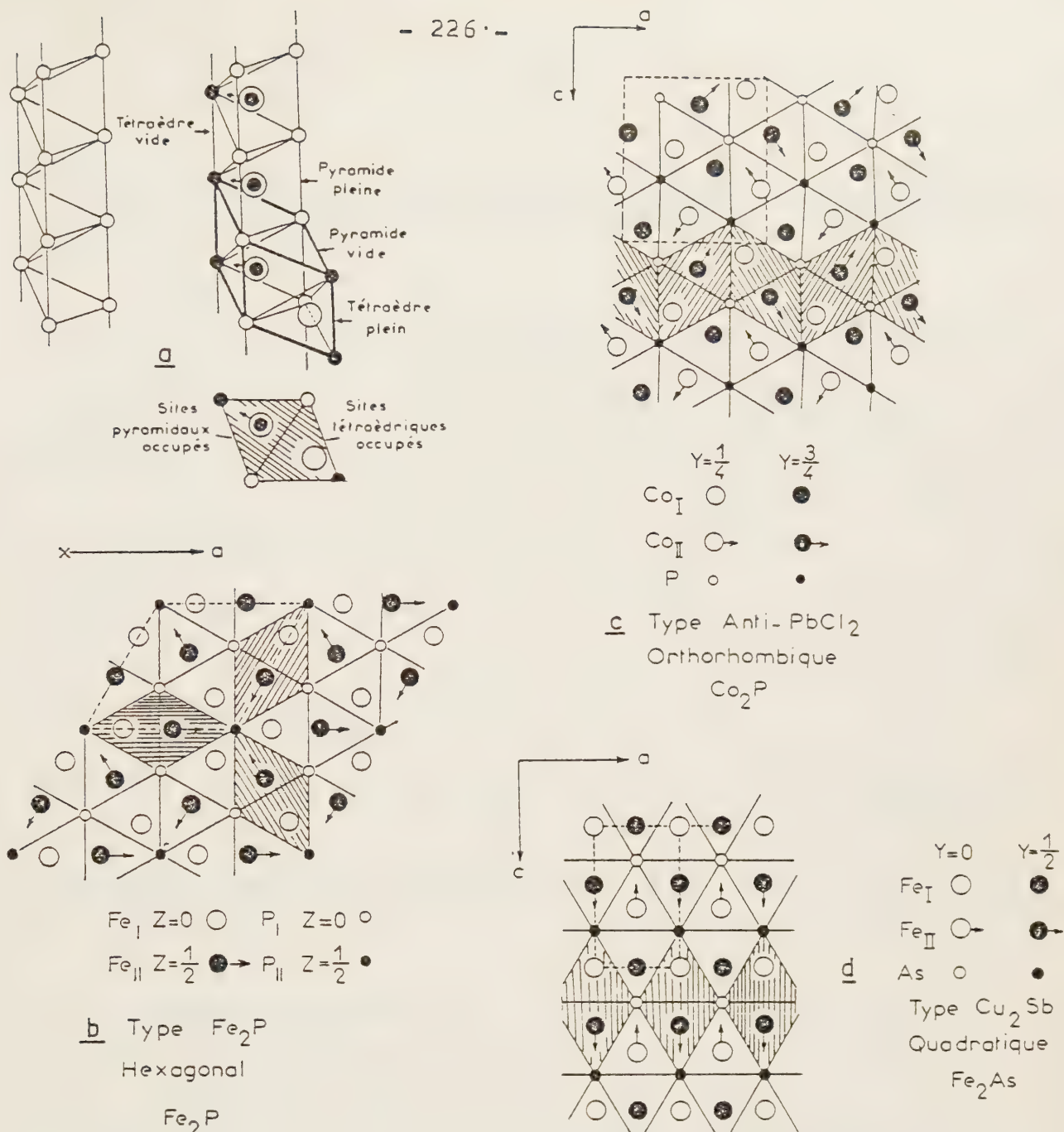


Figure 65 : D'après Nylund /121/

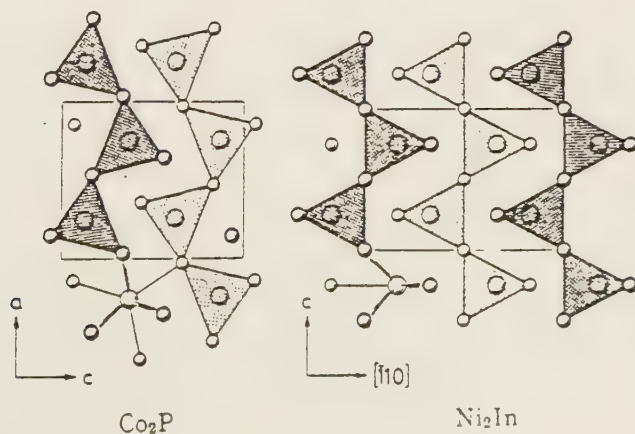


Figure 66 : Comparaison des structures Co_2P et Ni_2In /92/

III - STRUCTURES APPARENTEES A PbFC1

Flahaut classe les composés M X Y avec :

X = P, As, Sb, Bi, Si et Ge

(Tableau XL)

et Y = S, Se, Te, O, As et Sb

dans le type anti-Fe₂As, tandis qu'il accorde le type PbFC1 aux composés M X Y avec :

X = H, O, F, N

(Tableau XIL)

et Y = F, Cl, Bi, I, S, Se et Te

en fonction de la valeur du rapport c/a et des propriétés caractéristiques qui en découlent.

L'étude des différents types de structures obtenus dans les systèmes M-X et M-Y (M = Ln, An), permet de formuler quelques observations :

- les composés formés avec l'oxygène et l'azote se distinguent très nettement des autres,
- les sulfures et les sélénures d'une part, les phosphures et les arsénures d'autre part, sont généralement semblables,
- les antimoniures et les tellurures se séparent légèrement des précédents, surtout les tellurures car les coordinences habituelles de Te diffèrent de celles de S et Se [120].
- enfin le bismuth, encore plus gros que tous les autres, se comporte vis à vis de Sb comme celui-ci vis à vis de P et As.

N	!!	P	As	!	Sb	!	Bi
	!!			!		!	
O	!!	S	Se	!	Te	!	

De ces considérations il s'avère que l'oxygène et l'azote, placés en site tétraédrique, conduisent à la formation de composés principalement ioniques tandis que si l'on introduit les autres

éléments pnictogènes dans ces mêmes sites on obtient des composés de type anti-Fe₂As.

Cette évolution générale du caractère dominant ionique vers un caractère dominant covalo-métallique se rencontre dans les mononictures de terres rares qui cristallisent tous dans la structure NaCl (sauf quelques composés d'euporium). Les nitrures de lanthanides présentent un caractère ionique de liaison estimé à 60 % alors que ce pourcentage tombe à 20 %, voire même entre 10 et 20 %, pour les phosphures, arséniures et antimoniures de terres rares [122]. Cette décroissance rapide de l'ionicité de la liaison s'explique par l'écart entre les électronégativités de l'azote d'une part (3,0) et d'autre part du groupe P, As, Sb dont les électronégativités sont respectivement 2,1 - 2,0 - 1,9.

Il n'y a pas de limite précise entre les deux groupes anti-Fe₂As et PbFC1 et celle-ci dépend de très nombreux facteurs : taille des ions, électronégativité, possibilités de recouvrement des orbitales ...

II.1 - FeOC1 et LuSBr

Ces deux types de structures se rencontrent dans : FeOC1, InOC1, InOBi, AlOC1, TiOC1 pour le type FeOC1 et dans LnS (Br, Cl) (avec Ln = Dy à Lu et Y) pour LnSBr, et sont de symétries orthorhombiques avec :

$$Pmmn \text{ et } Z = 2 \quad (\text{ou } V_h^{13}) \quad [123]$$

$$\begin{array}{llll} \text{FeOC1 :} & a = 3,75 & b = 3,30 & \text{et } c = 7,65 \text{ \AA} \\ & \text{Fe en } 2(b) & 0 \ 1/2 \ u & 1/2 \ 0 \ \bar{u} \quad u = 0,097 \\ & \text{Cl} & 2(a) & 0 \ 0 \ v \quad 1/2 \ 1/2 \ \bar{v} \text{ avec } v = 0,305 \\ & & & 0 \ 2(a) \quad 0 \ 0 \ v' \quad 1/2 \ 1/2 \ \bar{v}' \quad v' = 0,083 \\ & & & \text{et} \end{array}$$

$$\begin{array}{llll} \text{LuSBr :} & a = 5,274 & b = 3,955 & \text{et } c = 8,085 \text{ \AA} \\ & \text{Lu} & 1/4 \ 1/4 & 0,136 \\ & \text{Br} & 1/4 \ 1/4 & 0,378 \\ & \text{S} & 1/4 \ 3/4 & 0,918 \end{array}$$

On retrouve facilement les mêmes positions spéciales atomiques à l'aide d'une simple translation de l'origine :

Origine FeOC1 $\xrightarrow{1/4 \ 3/4 \ 0}$ origine Lu S Br

Mais les valeurs des paramètres de maille restent incompatibles.

Dans ces structures l'atome de métal occupe un site de coordination 6 déterminé par 4 atomes de S ou O et 2 d'halogènes représentant un octaèdre déformé avec :

$$\begin{aligned} \text{Fe} - \text{Cl} &= 2,29 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \text{Fe}-\text{O} = 1,88 - 2,15 \text{ \AA} \\ \text{et Lu} - \text{Br} &= 2,78 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad \text{Lu-S (moyenne)} = 2,66 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Les 2 sortes d'anions se trouvent à l'intérieur de tétraèdres déformés d'atomes métalliques. Cependant si O et S se trouvent à peu près au centre de gravité de tétraèdre, les autres anions n'entrent véritablement en contact qu'avec 2 atomes métalliques seulement, les 2 autres étant trop éloignés (4,73 Å pour Lu-Br). Ainsi seul le feuillet de tétraèdres (Fe₄ S) ou (Lu₄ S), de composition (Fe S) ou (Lu S) et perpendiculaire à l'axe Oz, présente une individualité. Ces feuillets sont alternés avec une double couche du deuxième anion :

$$\begin{aligned} e_{\text{LuSBr}} &= 2,20 \quad \text{et} \quad 2s = 5,88 \text{ \AA} \\ e_{\text{FeOC1}} &= 1,48 \quad \text{et} \quad 2d = 6,17 \text{ \AA} \end{aligned} \quad \left(\begin{array}{l} 2 \text{ d} = \text{d feuillet-feuillet} \end{array} \right)$$

La figure 67 est bien en évidence la faible épaisseur de ces feuillets.

Wyckoff [123] définit ces deux structures comme des distortions orthorhombiques de PbFC1. Cependant non seulement il s'avère difficile d'entrevoir la correspondance entre ces types de structures, mais les polyèdres de coordination se différencient nettement :

Pu F Cl			Fe O Cl		
NC =	9	pour Pb	NC =	6	pour Fe
	4	F		4	O
	5	Cl		4, même 2	pour Cl

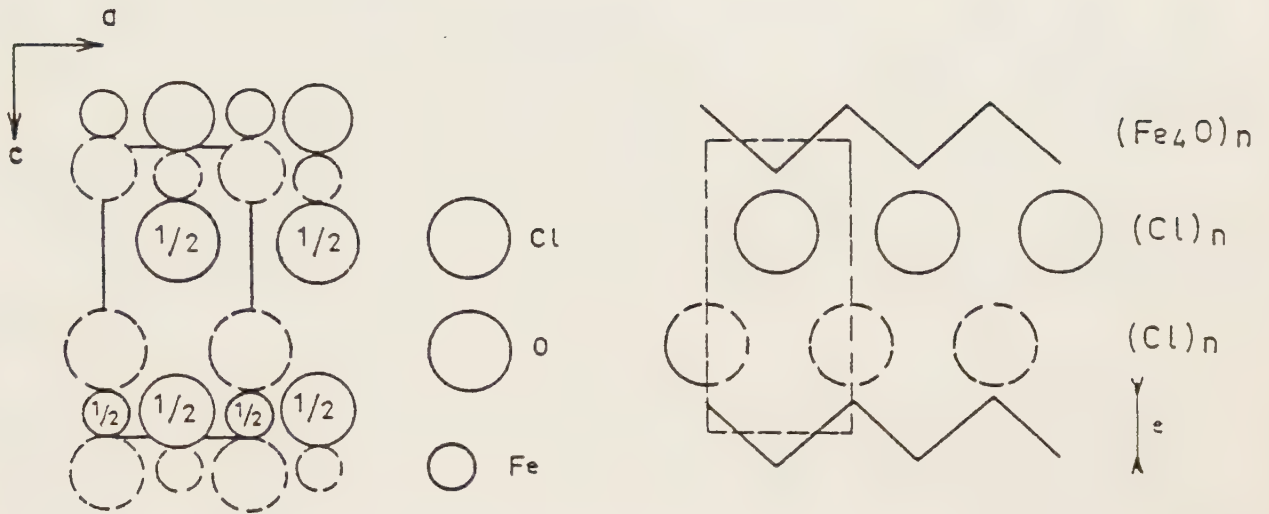


Figure 67 : Projection et représentation de la structure FeOCl .

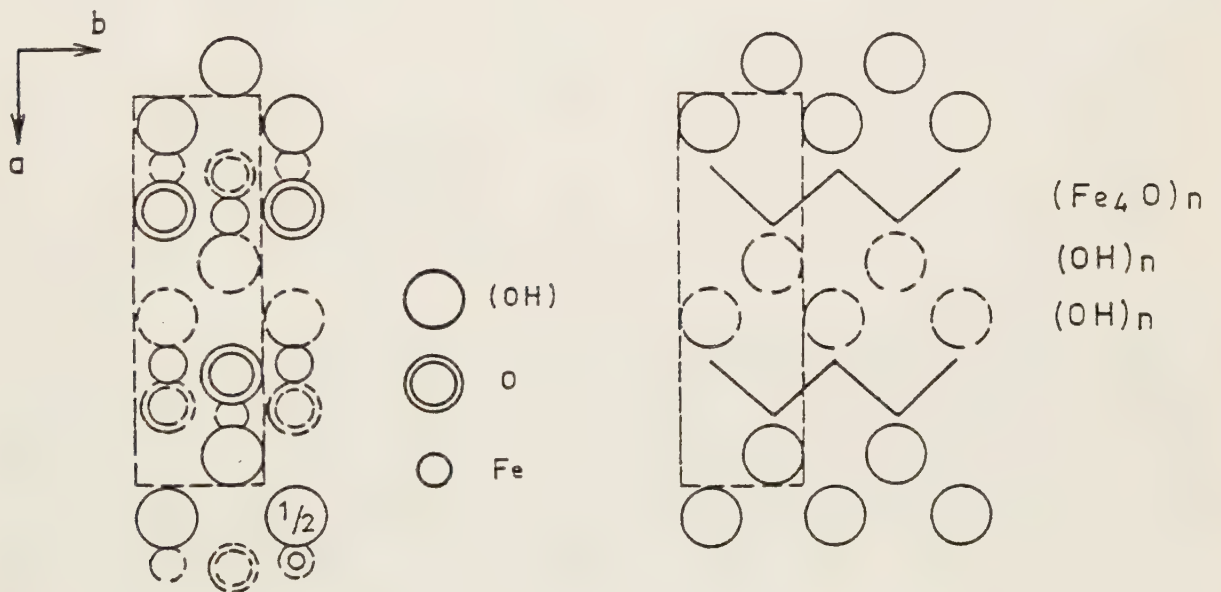


Figure 68 : Projection et représentation de la structure FeO(OH) .

La faible épaisseur des feuillets peut être mise en cause pour expliquer la déformation des sites tétraédriques. Mais les octaèdres ne dérivent pas des prismes, et à fortiori des anti-prismes d'Archimède. Pour obtenir une telle modification de la maille, il faut d'abord effectuer une translation du plan (200) de $-(0,166 \times c) \text{ \AA}$ suivant l'axe Oz ($v' = -0,083$), suivie d'une deuxième translation de $a/2$ de la double couche de chlore.

Cet environnement octaédrique (ou octaédrique déformé) se rencontre également dans les structures du type $\text{AlO}(\text{OH})$ et $\text{FeO}(\text{OH})$ (variété lépidochrosite). (fig. 68).

Ce dernier composé relève de la symétrie orthorhombique avec :

$$- a = 12,4 \quad b = 3,87 \quad \text{et} \quad c = 3,06 \text{ \AA} \quad (\text{Bbmm}, Z = 4)$$

- tous les atomes en position 4 (c) :

$$\pm (u \frac{1}{4} 0, u + \frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{1}{2}) \text{ avec : } \begin{aligned} u_{\text{Fe}} &= -0,178 \\ u_{\text{O}} &= -0,210 \\ u_{\text{OH}} &= 0,425 \end{aligned}$$

Cette structure dérive de celles de FeOCl et LuSBr avec un paramètre a double résultant du fait que les 2 couches $(\text{OH})_n$ n'offrent aucun décalage selon l'axe Oz de la maille. Elle se construit très facilement à l'aide de feuillets de tétraèdres (Fe_4O) parallèles au plan (yoz) et alternés avec les doubles couches de groupement (OH) . Si les coordinences de Fe et O sont identiques dans FeOCl et $\text{FeO}(\text{OH})$, celle du groupement (OH) reste semblable aussi à celle du chlore, autrement dit (OH) n'établit des liaisons M-X qu'avec deux atomes de fer ($\text{Fe}-(\text{OH}) = 2,05 \text{ \AA}$).

Toutes ces structures, FeOCl , LuSBr et $\text{FeO}(\text{OH})$, se rattachent à celles de PbFCl , en présentant des feuillets FeO et LuS particulièrement aplatis à l'intérieur desquels on observe des longueurs de liaisons $(\text{O}-\text{O})$ ou $(\text{S}-\text{S})$ compatibles avec le modèle ionique ($2,80$ et $3,90 \text{ \AA}$ respectivement).

III-2 - Nd S Br et Ce S I $\overline{124}$ ($e = 2,50$ et $2,42 \text{ \AA}$ resp.)

Pour Ce S I les atomes d'iode ne se retrouvent pas exactement aux places prévues dans PbFC1 (position anionique 2(c)) et la légère distortion monoclinique créée par une couche d'iode ne compense pas un déplacement inverse des atomes d'iode de la couche suivante. Il en résulte une maille orthorhombique possédant 2 feuillets, donc 2 fois plus grande que celle du type PbFC1.

Pour Nd S Br, en plus du décalage donné dans Ce S I, on observe une légère variation angulaire dans la superposition des atomes d'un même feuillet. Ces 2 déformations n'étant pas compensées, la maille devient monoclinique. (fig. 69 a).

III-3 - Sm S I $\overline{124}$ ($e = 3,61 \text{ \AA}$ et $2 d = 7,29 \text{ \AA}$)

Enfin nous pouvons également citer la structure du type Sm S I à réseau rhomboédrique $R \overline{3}m$. La particularité de cette structure résulte de ses feuillets de tétraèdres ($\text{Ln}_4 \text{ S}$) qui relève de la symétrie trigonale et non quadratique (fig. 69 b).

Ces tétraèdres s'associent tête-bêche en partageant leurs sommets entre 4 voisins de sorte que leurs bases soient contenues dans les 2 faces du feuillet. Nous obtenons un assemblage comparable à celui du groupe anti- Fe_2As construit à l'aide de pyramides à base carrée. (fig. 69 c).

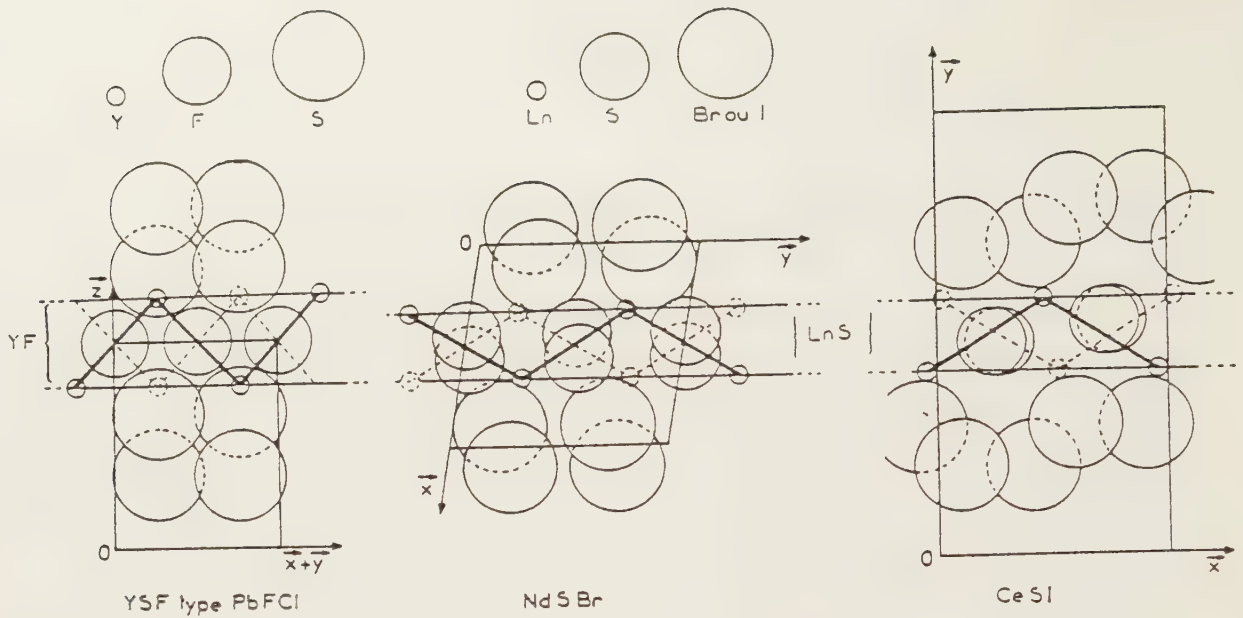
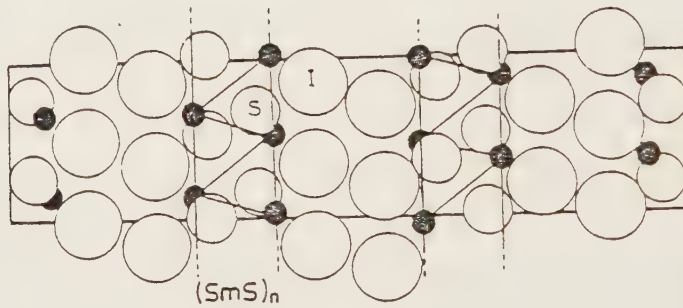
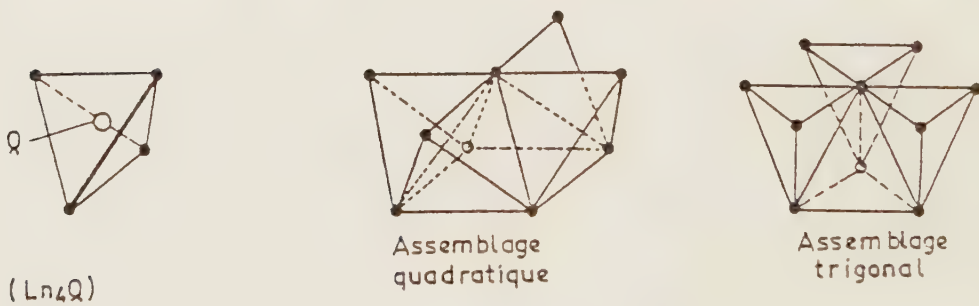


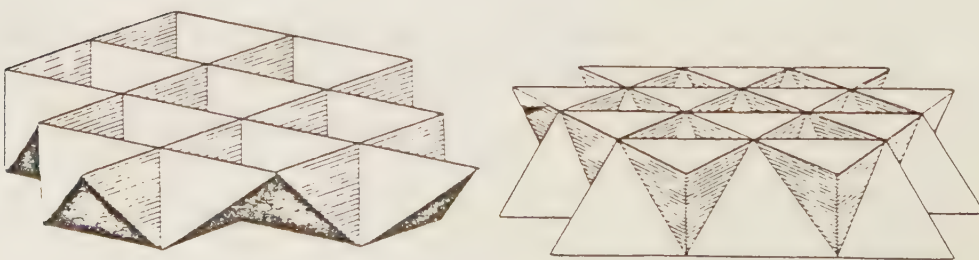
Figure 69: a) Comparaison des structures PbFCl, NdSBr et CeSI /124/



b) Structure rhomboédrique type SmSI /124/



c) Assemblage des tétraèdres suivant la symétrie quadratique ou hexagonale /125/ /126/



IV - COMPOSES LAMELLAIRES DE COMPOSITION DIFFERENTE DE 1:2 OU 2:1

Tous ces composés présentent une composition globale 1 : 2 ou 2 : 1, mais ceux du premier groupe peuvent en outre présenter une sous-stoechiométrie parfois importante tout en conservant la même structure (Ce As $O_{0,5}$ S).

Bien sûr, dans les systèmes (Ln, An) - (X, Y, XY), il existe d'autres composés ayant une composition différente de celles mentionnées ci-dessus mais offrant les caractéristiques de nos structures de référence (Nd Te₃), ou inversement (dioxydes).

Ceux-ci (ThO₂ ..., CeO₂, ZrO₂ aussi) et certains ternaires (LaOF ...) adoptent la structure fluorine de groupe d'espace Fm 3m (ou O_h^5) avec 4 moles par maille et :

M en 4 (a) O, O, O ; F. C.

X en 8 (c) $\pm$ (1/4, 1/4, 1/4) ; F. C.

Il en est de même pour UN₂, ou plutôt UN_{2-x} avec $0,1 < x < 0,2$. Ce composé représente l'extrémité riche en azote de α U₂ N_{3+y} qui est isotype de α Mn₂ O₃ (I a₃, T_h⁷), obtenu sous haute pression (100 atm N₂) à 500-1000°C dans le domaine :

$$0,05 \leq y \leq 0,25$$

et qui se dégrade à 1350°C en β U₂ N_{3-z} de symétrie hexagonale (type La₂ O₃).

$$0,05 \leq z \leq 0,06$$

Shalek [127] a essayé de relier les structures Ca F₂ et Pb F Cl à partir des composés UOS et UO₂ (fig. 70).

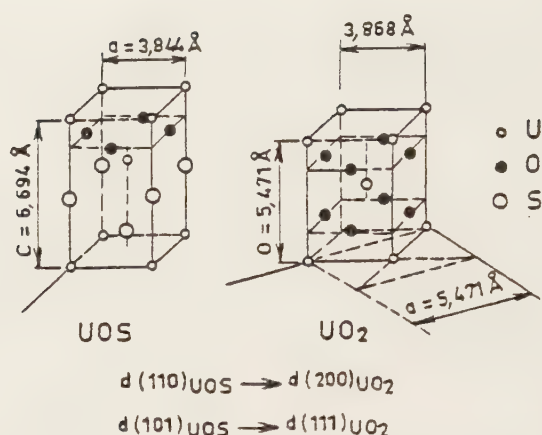


Fig. 70 - Relation entre les structures PbFCl et CaF_2 [127]

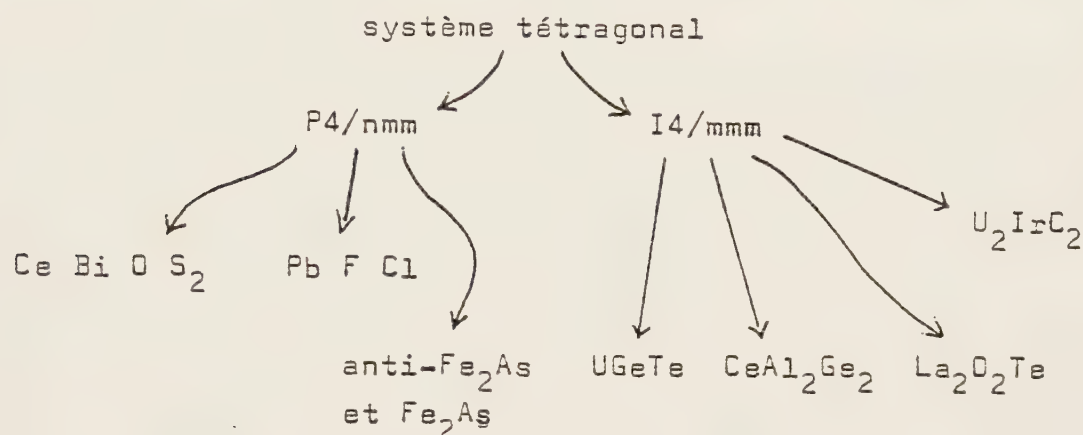
A l'aide de la figure 48 on peut apercevoir une certaine ressemblance entre ces 2 structures dans l'arrangement des atomes U et O des plans perpendiculaires à l'axe Oz. Comme les petits atomes d'oxygène se substituent à ceux du soufre du double plan, une contraction suivant l'axe Oz se produit de sorte que le paramètre c de UOS se rapproche du paramètre a de UO_2 .

Cette relation reste assez litigieuse, les polyèdres de coordination subissant de trop profondes modifications.

Lors de l'étude de la structure La_2Sb il a été mis en évidence une relation entre les structures UAs_2 et NaCl . Or les dicarbures d'uranium, de plutonium et de terres rares cristallisent avec une maille présentant des paires C-C ordonnées avec les cations suivant le motif NaCl .

Les composés isotypes de nos structures de référence sont quadratiques ($P 4/nmm$), alors que ceux isotypes de U Ge Te (ou La_2Sb) sont également quadratiques, mais répondent au groupe

spatial $I 4/mmm$. Or ce groupe d'espace est commun à toute une série de produits de composition 2:3 constituée par les structures des types $Ce Al_2 Ge_2$, $U_2 N_2 Sb$ et $U_2 I_2 C_2$:



De nombreux composés tels que $Ce Bi OS_2$ s'ajoutent également, en conservant quelques particularités des structures de base.

Enfin il existe aussi d'autres groupes de composés lamellaires dont la structure n'offre plus, ou pratiquement plus de relations structurales avec les types $PbFCl$ et $anti-Fe_2As$. Ils se rattachent essentiellement aux structures La_2O_3 (La_2O_3 , Ce_2O_2S , βU_2N_3), Th_2S_2Te et U_2S_3 .

IV.I - Structures $NdTe_3$ et $ZrSe_3$

IV.1.1 - Structure $NdTe_3$

La maille est orthorhombique, pseudo-quadratique ($a = b$) de groupe d'espace $Bmmb$, avec $Z = 4$ ($a = 4,350 = b$, $c = 25,80 \text{ \AA}$).

Tous les atomes sont en position spéciale 4 (c) :

- Nd	x = 0	y = 1/4	z = 0,8306
- Te (I)	0	1/4	0,0705
- Te (II)	0	1/4	0,4294
- Te (III)	0	1/4	0,7047

Cette maille apparaît sur la figure 71, elle est constituée de 2 mailles Nd Te₂ décalées de a/2 et renversées l'une par rapport à l'autre. Il en résulte la présence de doubles plans de tellure, perpendiculaires à l'axe c, au milieu et aux extrémités de cette haute maille, avec des distances Te-Te relativement longues (4,24 Å). Ainsi les feuilletts pyramidaux s'alternent avec des doubles couches planes d'atomes de tellure, et dans chaque plan la plus courte distance entre 2 atomes de Te reste comparable à celle observée dans Nd Te₂ (3,08 Å). Cette structure se rencontre dans les tritellurures de terres rares et de transuraniens et s'apparente au groupe anti-Fe₂As.

IV.1.2 - Zr-Se₃

Au contraire les autres trichalcogénures d'actinides obtenus adoptent la structure du type ZrSe₃, caractérisée par la présence de cations tétravalents (Ti, Zr, Hf, Th, U) et de symétrie monoclinique. Elle se décrit comme la structure PbCl₂ à l'aide de prismes trigonaux, dans ce cas isolés. (NC = 8). (figure 72). Les deux liaisons supplémentaires servent à les fixer les uns par rapport aux autres, un peu à la manière de TaSe₃.

IV.1.3 - Composés-Ln₂-Te₅-et Ln₄-Se₇

La structure des composés Ln₂Te₅ correspond également à l'empilement de plusieurs mailles Ln Te₂ suivant l'axe Oz, et plus précisément à l'empilement de groupes de 2 mailles Ln Te₂. La maille devient pseudotétraogonale-orthorhombique avec :

$$\left. \begin{array}{l} a' = b' = 4,380 \text{ Å} \\ c' = 44,0 \text{ Å} \end{array} \right\} \text{ pour Nd}_2\text{Te}_5$$

et existe pour les composés de terres rares du lanthane jusqu'à l'holmium.

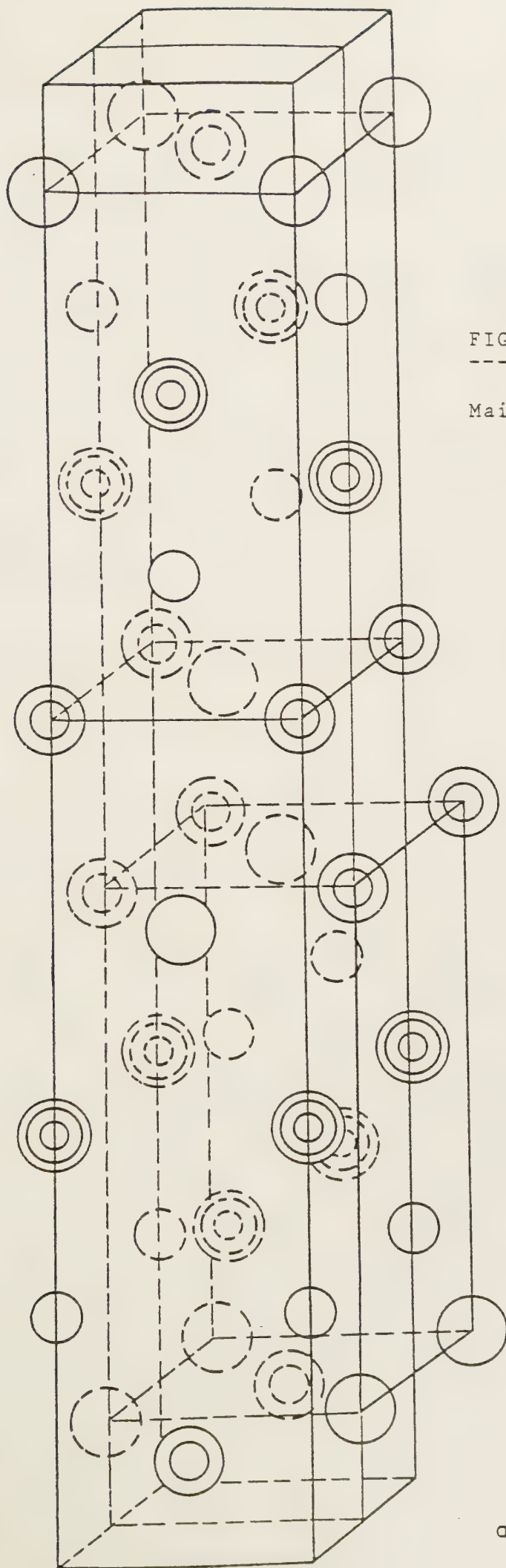
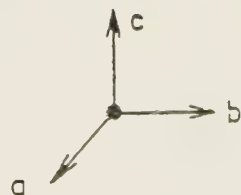


FIGURE 71 a:

Maille PuTe_3 /89/

-  M
-  Te (I)
-  Te (II)
-  Te (III)



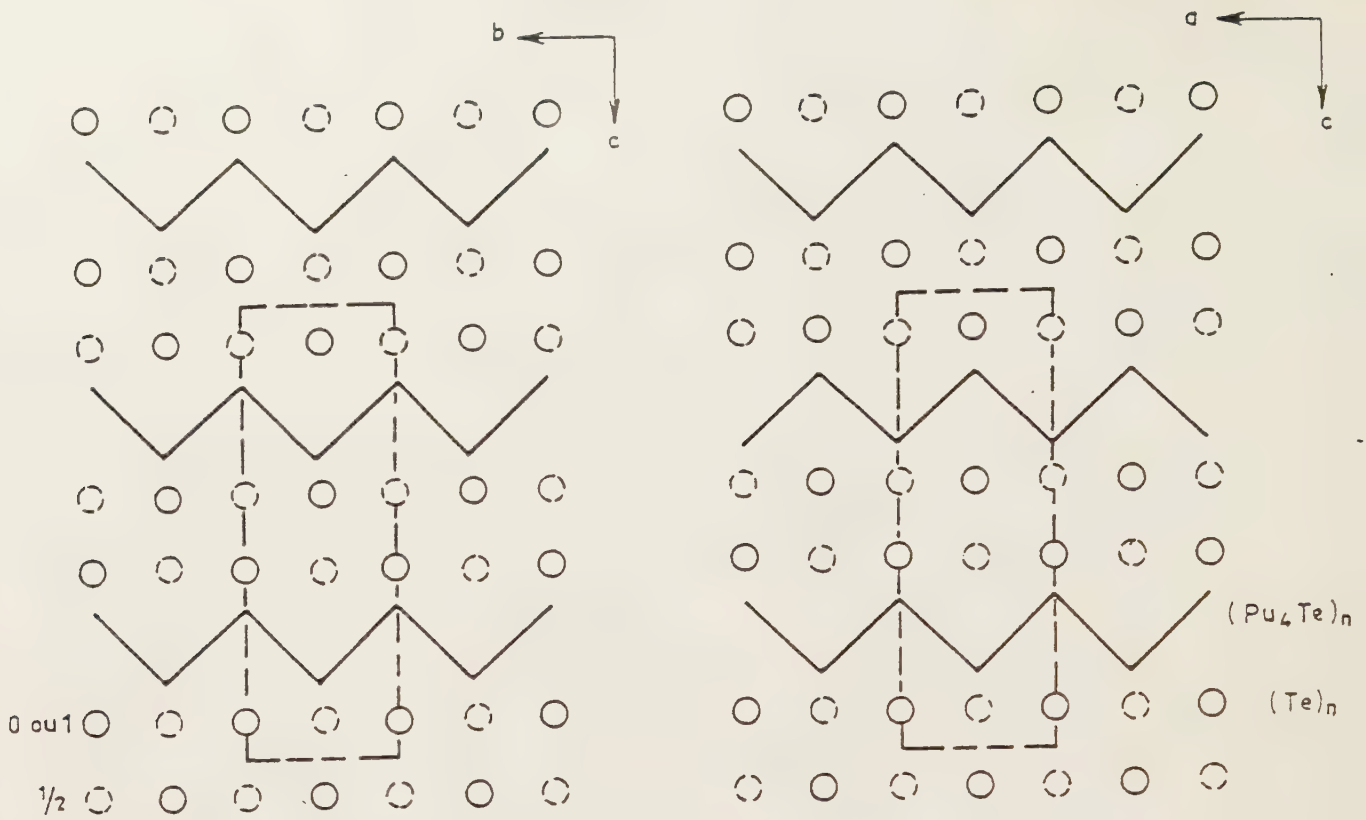


Figure 71_b : Projection le long des petits axes de la maille PuTe_3

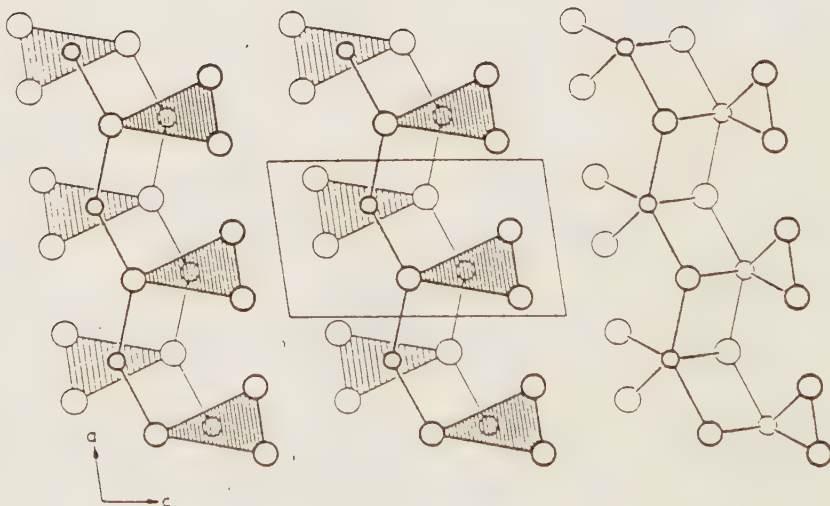


Figure 72: Maille de ZrSe_3

Observés pour les terres rares légères (du La jusqu'au Sm) la structure des composés Ln_4Se_7 dérive également de celles de UAs_2 :

$$\begin{array}{lcl} a' = b' \approx 2 a &) & P 2_1 a \\ c' \approx c & (& \text{monoclinique - pseudotétragonale} \\ \beta = \pi/2 & (& Z = 2 \end{array}$$

IV.2 - Structure U_2IrC_2

Les principales caractéristiques cristallographiques de ce composé sont rassemblées ci-dessous : $\angle 1287$

- tétragonal I 4/mmm

$$a = 3,4804 \text{ et } c = 12,4821 \text{ \AA}$$

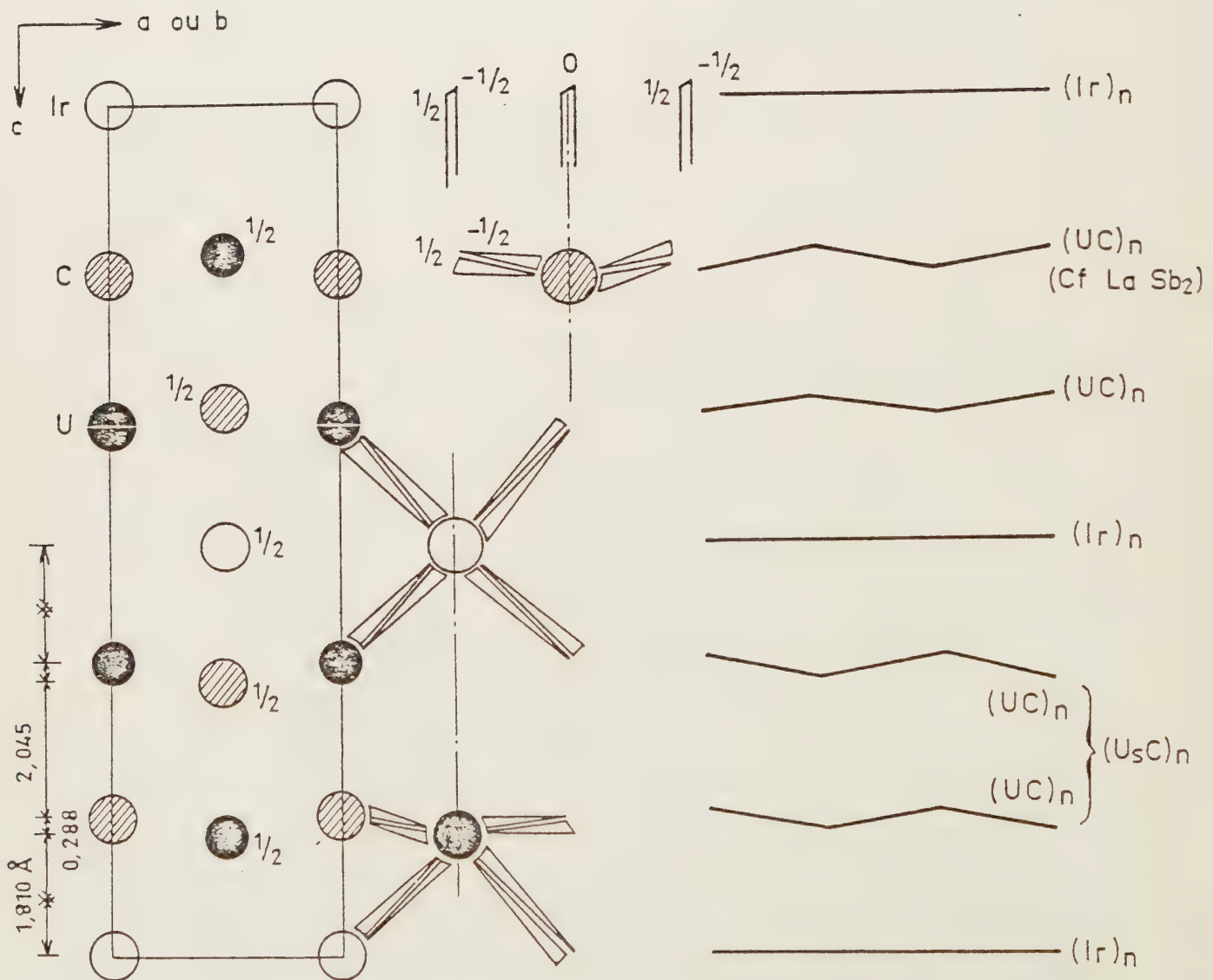
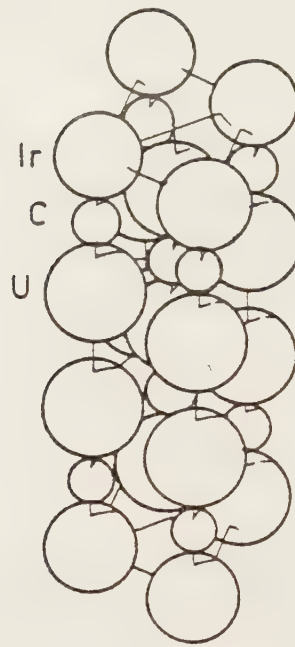
$$\begin{array}{lll} \text{U} & \text{en 4 (e)} & \text{avec } z = 0,355 \text{ (00z, } 00\bar{z}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} - z) \\ \text{Ir} & 2 \text{ (a)} & (0 \ 0 \ 0, \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}) \\ \text{C} & 4 \text{ (e)} & \text{avec } z' = 0,168 \text{ (00z', } 00\bar{z}', \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} + z', \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} - z') \end{array}$$

Nous n'avons plus les positions spéciales 4 (d), mais en échange le carbone occupe les positions 4 (e), ce qui modifie les polyèdres de coordination : (fig. 73)

$$\begin{array}{llll} \text{U} - 1 \text{ C} & \text{à} & 2,335 \text{ \AA} & \text{et } \text{U} - 4 \text{ U} & \text{à} & 3,480 \text{ \AA} \\ & 4 \text{ C} & 2,477 & 1 \text{ U} & 3,618 \\ & 4 \text{ Ir} & 3,056 & & \end{array}$$

$$\begin{array}{llll} \text{Ir} - 2 \text{ C} & \text{à} & 2,093 \text{ \AA} & \text{et } \text{C} - 1 \text{ Ir} & \text{à} & 2,093 \text{ \AA} \\ & 8 \text{ U} & 3,056 & 1 \text{ U} & 2,335 \\ & & & 4 \text{ U} & 2,477 \\ & & & 4 \text{ C} & 3,594 \end{array}$$

Les atomes d'uranium sont entourés par 4 atomes de carbone et 4 atomes d'iridium formant deux carrés de surfaces égales et parallèles à la face (001), et par un autre atome de carbone situé du côté du plan des 4 Ir par rapport à l'atome d'uranium.

b) Projection selon un petit axe de la maille U_2IrC_2

L'environnement des atomes d'iridium rappelle le feuillet $(\text{Th Si}_8)_n$ de $\text{Th Ni}_2 \text{ Si}_2$, avec en plus deux atomes de carbone à 2,093 Å.

Le polyèdre de coordination du carbone ressemble à une bipyramide à base carrés ($a \times a$) de hauteurs inégales, et l'atome de carbone ne se trouve pas au centre de la base, mais à 0,288 Å de ce centre du côté du sommet occupé par l'uranium.

Cette structure présente dans les trois directions de l'espace des séries de plans parallèles aux axes, les atomes formant soit des chapelets de même côté parallèlement à Oz, soit des pseudo-plans (plans légèrement ondulés) parallèles à la face (001). Il s'avère très difficile de décrire cette structure à l'aide de feuillets, mais ses relations avec U C (type NaCl) se traduisent par les expressions suivantes :

$\text{U}_2 \text{ Ir C}_2$	$3/2 \text{ U C}$
$a' = 3,480$	$a' = a/\sqrt{2} = 3,51$
$c' = 12,482 \text{ Å}$	$c' = 3 a = 14,88 \text{ Å}$
2 Ir en 2 (a)	2 U en 2 (a)
4 U en 4 (e)	4 U en 4 (e)
avec $z = 0,355$	avec $z = 1/3$
4 C en 4 (e)	4 C en 4 (e)
avec $z = 0,168$	avec $z = 1/6$
	2 C en 2 (b)

On passe donc d'une structure à l'autre en remplaçant tous les atomes d'iridium par des atomes d'uranium, puis en supprimant la position spéciale 2 (b).

IV.3 - Structures $\text{Ce Al}_2 \text{ Ge}_2$ et $\text{La}_2 \text{ O}_2 \text{ Te}$

ex. $\text{Th Ni}_2 \text{ Si}_2$ et $\text{U}_2 \text{ O}_2 \text{ Te}$

Données cristallographiques :

- tétragonaux I 4/mmm (D_{4h}^{17}) avec $Z = 2$
 - $a = 4,076$ et $c = 9,551$ Å pour $\text{Th Ni}_2 \text{Si}_2$ $\angle 129^\circ$
 - $a = 3,946$ et $c = 12,564$ Å pour $\text{U}_2 \text{O}_2 \text{Te}$ $\angle 130^\circ$
 - positions atomiques spéciales :

Th ou Te	en	2 (a)	0 0 0	$1/2 \ 1/2 \ 1/2$
Ni	O	4 (d)	$0 \ 1/2 \ 1/4$; $2/1 \ 0 \ 1/4$; $1/2 \ 0 \ 3/4$; $0 \ 1/2 \ 3/4$	
Si	U	4 (e)	$0 \ 0 \ z$; $0 \ 0 \ \bar{z}$; $1/2 \ 1/2 \ 1/2+z$; $1/2 \ 1/2 \ 1/2-z$	
- avec $z = 0,366$ et $0,352$
- maille centrée $\implies h + k + l = 2n$

Bien que les valeurs de leurs paramètres de maille soient très différentes, ces 2 types de structures présentent les aspects communs suivants :

- même groupe d'espace
- même Z
- mêmes positions atomiques et valeurs de z voisines conduisant à la formation de polyèdres de coordination de même forme relativement :

--Th (ou Te) entouré par 8 ions équidistants de charge opposée (+ 2 autres assez éloignés) et 8 ions de même charge

ex. $\text{Th Ni}_2 \text{Si}_2$: Th - 8 Si à $3,15$ Å
 2 Si 2,50
 8 Ni 3,14

--Ni (ou O) se trouve au centre d'un tétraèdre d'atomes de Si (ou U), d'un autre tétraèdre de Th (ou Te) et d'un carré d'atomes identiques (Ni ou O)

Ni - 4 Si à $2,32$ Å

--Si possède 4 voisins thorium formant un carré dont le plan se situe à $1,28$ Å de l'atome de silicium, 4 voisins Ni formant aussi

un carré disposé à 45° par rapport au précédent (de surface moitié) et situé de l'autre côté de Si à $1,108 \text{ \AA}$, et également un atome de silicium de $2,56 \text{ \AA}$. "L'antiprisme d'Archimède" présente quelques ressemblances à celui de Zr As Te orthorhombique et de Nb P S, et pourrait être considéré comme un prisme trigonal mettant en relief les paires Si - Si par accollement des prismes 2 à 2 (paires de prismes isolées), mais il ressemble davantage encore à celui de U As₂ compte tenu de la disposition des deux rectangles par rapport au neuvième atome coordonné à Si, seule la nature de ce neuvième atome les différencie.

--U possède aussi 4 voisins Te et 4 voisins O (antiprisme à base carrée), mais il se trouve à $4,67 \text{ \AA}$ de son homologue situé sur le même axe Oz et à $3,76 \text{ \AA}$ de 4 autres atomes d'uranium. Cette différence, qui se manifeste dans la valeur du paramètre c, nous permet de bien séparer ces 2 types de structures, et nous empêche de conclure à leur isotypie du genre Fe₂As - anti-Fe₂As avec la correspondance :



Certains éléments offrent la particularité de former facilement des paires ou des chaînes (P, Si, C, S ...) nettement plus conséquentes que celles du genre Zr-Zr ou Nb-Nb (§ 2.2.1)

Est-ce que le silicium laisserait transparaître ce caractère dans ce type de composé ? Reste à voir avec Ge qui représente son homologue dans la série correspondance :

Th M₂ Ge₂ avec M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu $\overline{130}$
 ex. Th Ni Ge₂ a = $4,161$ et c = $9,677 \text{ \AA}$ avec z = $0,367$
 on observe (Ge - Ge) = $2,56 \text{ \AA}$

Ces paires (Ge-Ge), homologues des paires (Si-Si), ne représentent donc pas une particularité des ions formant les paires, mais une des caractéristiques de cette structure.

Ces 2 types sont donc très différents bien qu'ils appartiennent au groupe Ba Al₄. (Ba Al₂ Al₂).

Leurs représentations (fig. 74) laissent apparaître des feuillets de tétraèdres $(U_4O)_n$ et $(Ni Si_4)_n$ d'épaisseurs respectives 2,563 et 2,216 Å alternées avec de simples couches d'atomes $(Te)_n$ et $(Th)_n$ distantes de 1,860 et 1,280 Å des feuillets.

Une autre représentation envisageable nous conduit à des feuillets $(U_8 Te)_n$ ($e = 3,72$ Å) et $(Th Si_8)_n$ ($e = 2,560$ Å) alternés avec des couches planes $(O)_n$ et $(Ni)_n$ ($d = 1,28$ et $1,108$ Å respectivement), mais elle ne peut être retenue dans le cas de $U_2 O_2 Te$. Ce composé se rapproche du type $PbFC1$, d'où la première représentation s'avère seule possible, tandis que $Th Si_2 Ni_2$ devrait se comporter comme ceux du groupe anti- Fe_2As , d'où les deux possibilités. Comme il faut bien mettre en évidence les liaisons Si-Si (paires) la deuxième représentation paraît souhaitable.

Pour $U_2 O_2 Te$ le feuillet (UO) se forme à l'aide de tétraèdres empilés suivant l'assemblage quadratique déterminant entre eux des pyramides vides, exactement comme dans la structure $PbFC1$. Les atomes d'oxygène, séparés de $2,79$ Å, forment des plans compacts à caractère ionique. Entre deux feuillets une seule couche de tellure correspond à la double-couche du second élément non métallique de $PbFC1$, afin d'obtenir la composition désirée (2 : 3).

La nouvelle séquence d'empilement des atomes selon l'axe Oz fait bien apparaître le miroir perpendiculaire à cet axe, de côté $1/2$, miroir absent dans $PbFC1$ et responsable du doublement du paramètre c car 2 feuillets consécutifs ne sont plus identiques, mais décalés l'un par rapport à l'autre de $(\frac{a^2 + b^2}{2})^{1/2}$.

La ressemblance d'un tel composé avec $PbFC1$ s'avère indiscutable mise à part la composition et ses conséquences, il en est de même pour $Ln_2 O_2 Te$.

Cependant il existe toute une famille de composés appartenant à ce type de structure et renfermant des anions pnictogènes tels que $U_2 N_2 Sb$ $\overline{102}$ dont le caractère ionique peut sembler plus douteux. Ses caractéristiques cristallographiques sont :

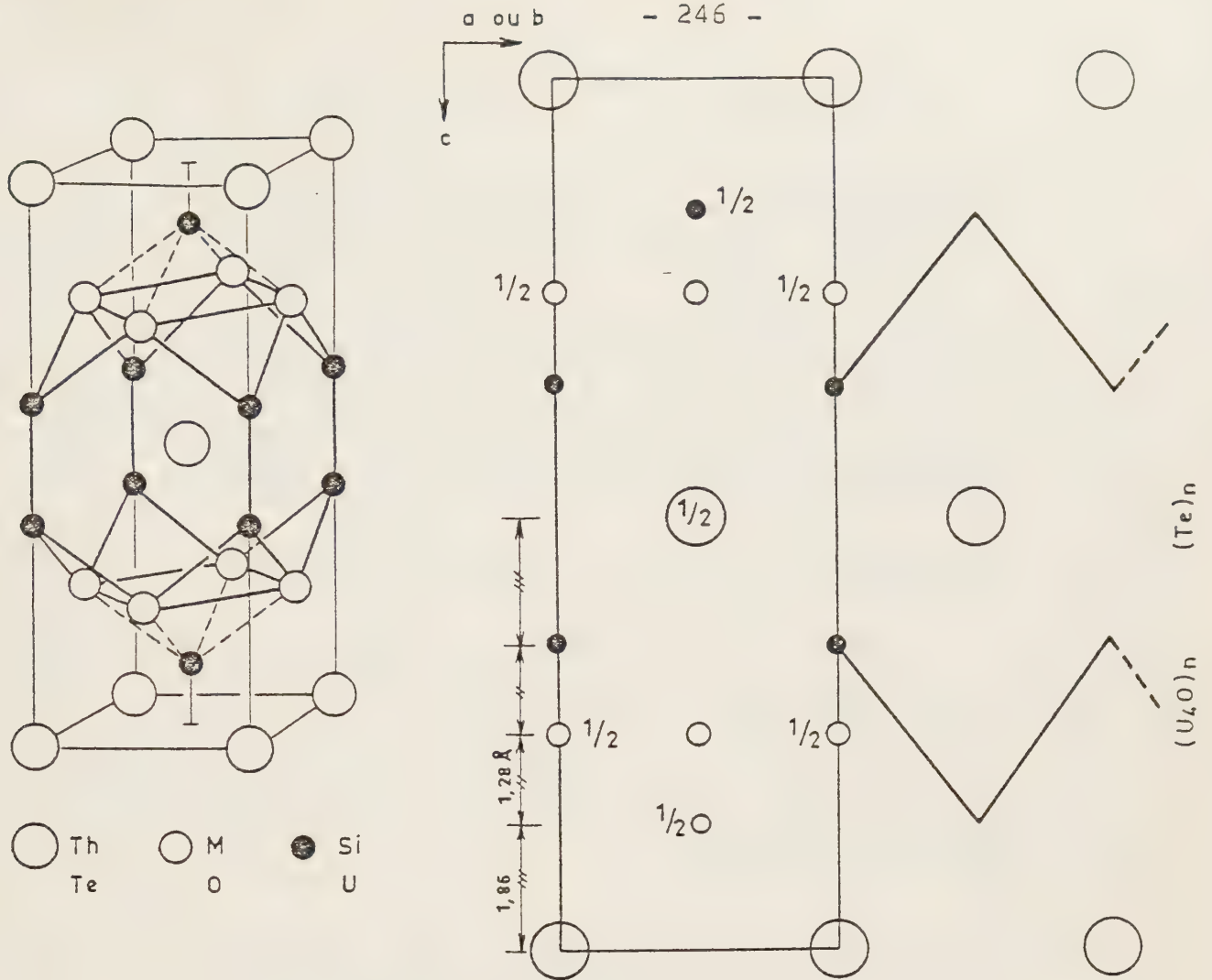
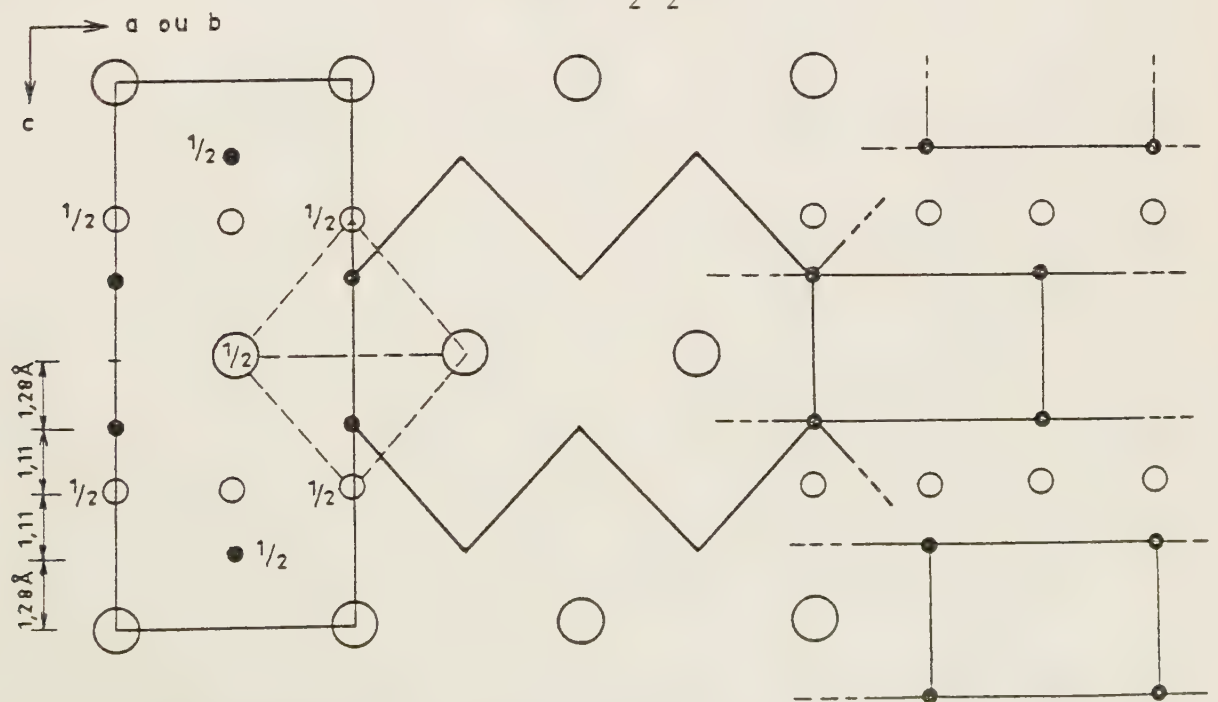


Figure 74 : Maille A_2B_2C - Projection selon un petit axe de la maille U_2O_2Te



Projection selon un petit axe de $ThNi_2Si_2$ feuillet $(NiSe_4)_n$ + courbe $(Th)_n$

feuillet $(ThSi_8)_n$ + courbes $(Ni)_n$

$$a = 3,929 \text{ et } c = 12,548 \text{ \AA} \quad (z = 0,344)$$

$$e = 2 c (z - 0,25) = 2,36 \text{ \AA} \text{ et } d = 1,96 \text{ \AA}$$

A la vue de ces résultats tous ces composés appartiennent bien au type $\text{Ln}_2 \text{O}_2 \text{Te}$, et montrent que le comportement de l'azote se distingue de celui des autres éléments pnictogènes, à la manière de l'oxygène vis à vis des éléments chalcogènes.

IV.4 - Structure Ce Bi O S₂

Des cristaux de Ce Bi O S_2 ont été obtenus fortuitement par Céolin et Rodier [131] en chauffant une poudre de composition globale Ce Bi S_3 dans un bain de chlorure et d'iodure de potassium fondus. Leurs principales caractéristiques cristallographiques se résument ci-dessous :

- P 4/nmm avec Z = 2

$$a = 4,008 \text{ et } c = 13,50 \text{ \AA} \quad (\text{quadratique})$$

- Ce	x = 0,25	y = 0,25	z = 0,5936
Bi	0,25	-0,25	0,1263
S (I)	0,25	0,25	0,313
S (II)	0,25	0,25	0,879
O	0,75	0,25	0,50

- Ce - S (I)	3,80 \AA	Bi - S (I)	2,52 \AA
- S (II)	3,85	- S (II)	3,34
- 4 S (I')	3,10	- 4 S (II')	2,84
- 2 O	2,370	O - 4 O'	2,830
- 2 O'	2,370	- 2 S (I')	3,23
2 Ce	3,80	O' - 4 S (I)	3,23

$$\text{et } S (I) - S (II) = 3,84 \text{ \AA}$$

La figure 75 montre la projection de cette maille sur le plan (010) et pour mieux la comparer avec celle de PbFCl nous l'avons

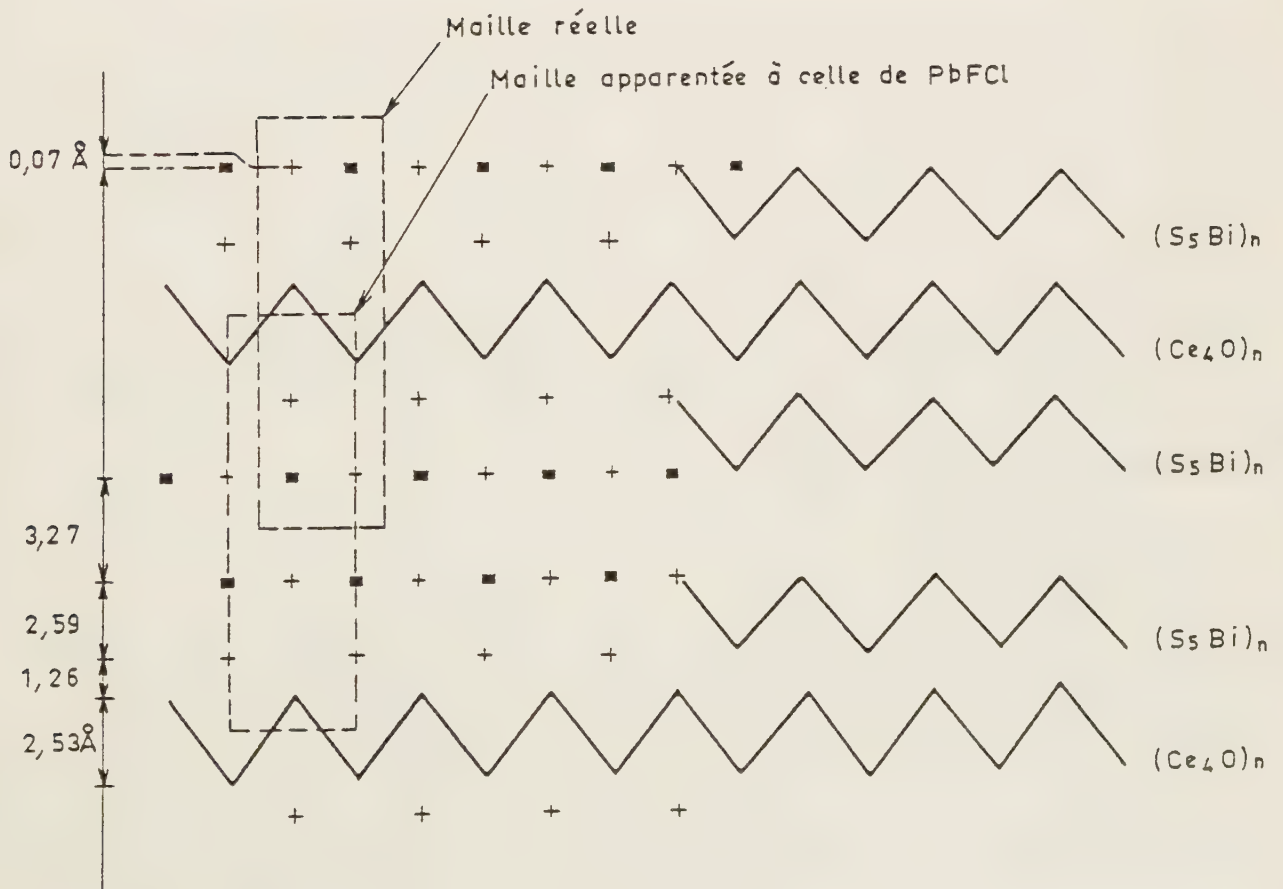
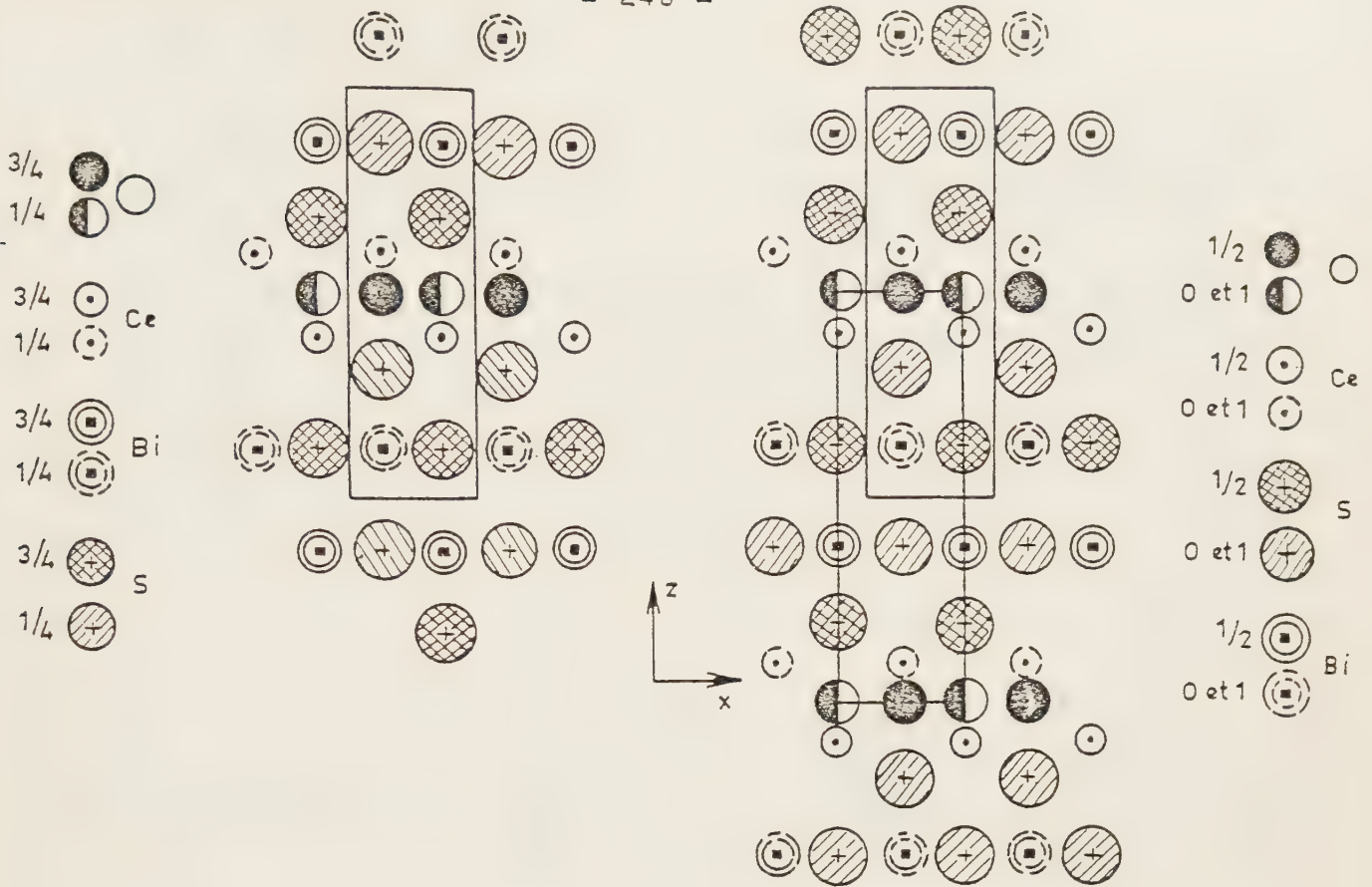


Figure 75 : Maille et représentation de CeBiOS_2
projetée selon un petit axe (oy)

translatées de $(1/4, 1/4, 1/2)$, c'est à dire ramené l'origine sur un atome d'oxygène (correspondant à F pour $PbFC1$).

La figure 76 illustre les environnements de Ce, Bi, O, S(I) et S(II). Ce présente la coordination 8 : 4 O à $2,37 \text{ \AA}$ et 4 S'(I) à $3,10 \text{ \AA}$ formant 2 carrés plans de $2,834$ et $4,008 \text{ \AA}$ de côté respectivement, disposés à 45° l'un par rapport à l'autre. Pour retrouver l'antiprisme d'Archimède de $PbFC1$ ($NC = 9$) l'atome de soufre S(II) devrait être aussi relié au cérium, cependant la distance (S(II) - Ce) valant $3,85 \text{ \AA}$ exclut cet atome du groupe des atomes plus proches voisins.

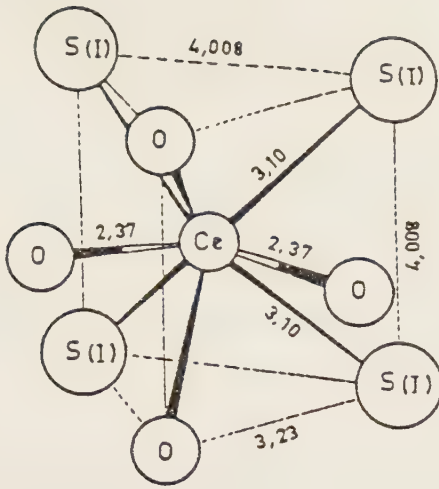
Les atomes d'oxygène et de soufre sont respectivement tétra- et penta-coordinés, comme F et Cl dans $PbFC1$, tandis que le cation bismuth, hexacoordiné, se trouve à l'intérieur d'un octaèdre irrégulier d'atomes de soufre.

Si nous comparons les projections des mailles $PbFC1$ et $Ce Bi O S_2$ sur le plan (010) , nous retrouvons les mêmes plans : $O \longrightarrow F$, $Ce \longrightarrow Pb$, $S(I) \longrightarrow Cl$ et $S(I') \longrightarrow Cl$, avec les mêmes caractéristiques (feuillet $(Ce_4O)_n$ d'épaisseur égale à $2,53 \text{ \AA}$ et distance $(O - O) = 2,83 \text{ \AA}$), mais les doubles couches de chlore sont remplacées par 4 couches, 2 de S parfaitement planes et 2 autres de $(Bi + S)$ pseudo planes ($e' = 0,07 \text{ \AA}$) consécutives et situées entre les 2 couches de soufre. Ces pseudoplaneaux très compacts et identiques à une translation $\left[\frac{1}{2} (a_{(x)}^2 + a_{(y)}^2) \right]^{1/2}$ près, se repoussent et se rapprochent des plans $(S)_n$:

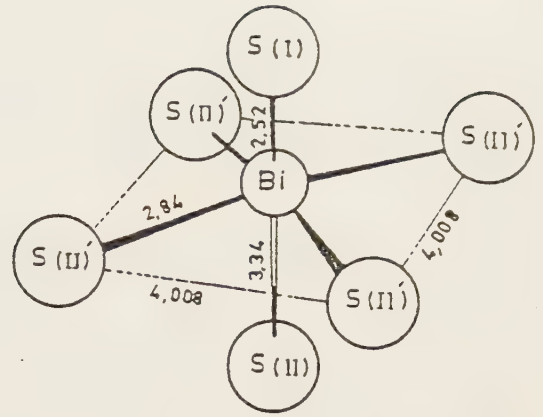
$$(Bi - S)_n - (Bi - S)_n = 3,27 \text{ et } (Bi - S)_n - (S)_n = 2,52 \text{ \AA}$$

Nous pouvons donc envisager des feuillets $(BiS_5)_n$ ($e = 2,59 \text{ \AA}$) qui mettent bien en évidence la liaison $Bi - S(I)$ très courte ($2,52 \text{ \AA}$) alors que la liaison $Bi - S(II)$ se relâche ($3,34 \text{ \AA}$).

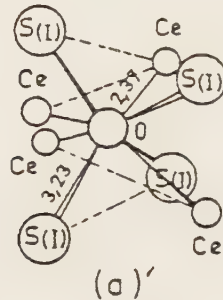
D'où notre nouvelle représentation (fig. 75) montrant l'alternance de feuillets de tétraèdres (Ce_4O) avec des doubles feuillets



a) Environnement du cérium



b) Environnement du bismuth



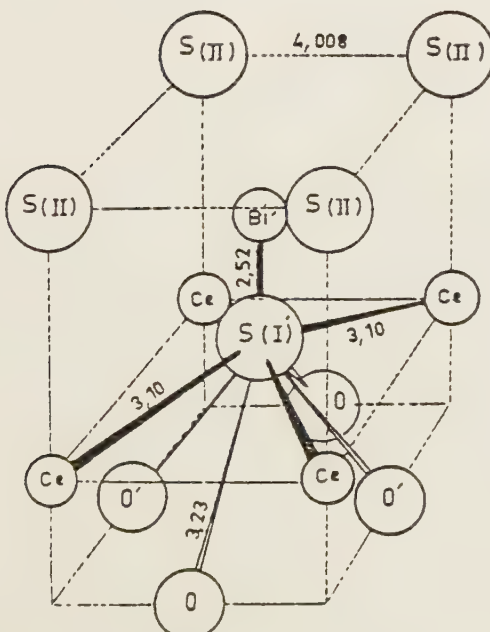
(a)'



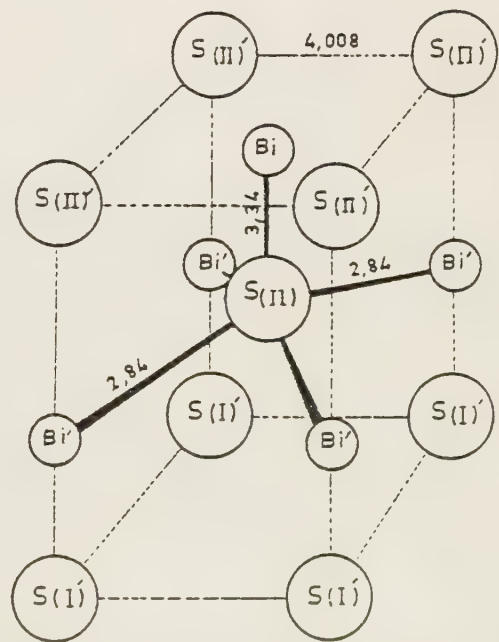
(b)'

c) a') Environnement de l'oxygène

b') Disposition relative des tétraèdres de S et de Ce autour de O



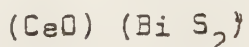
d) Environnement du soufre S(I)



e) Environnement du Soufre S(II)

de pyramides (Bi S_5) remplaçant les doubles couches de chlore dans la structure PbFC1 .

Bi et Ce ne jouent pas un rôle identique et nous devons donc écrire :



car la composition moyenne du feuillet de tétraèdres est (CeO) , la moitié des tétraèdres se trouvant en position tête-bêche par rapport à l'autre, tandis que la composition moyenne du feuillet pyramidal est Bi S_2 , toutes les pyramides étant disposées dans le même sens.

IV.5 - Structure La_2O_3

La discussion faite par Caro [125] concernant la structure des oxydes de terres rares nous apporte de précieux renseignements :

- Tous les composés concernés peuvent se construire à l'aide de tétraèdres M_4O .
- L'assemblage de ces tétraèdres se fait soit suivant les 3 directions de l'espace avec 6 arêtes communes pour MO_2 , 5 dans M_7O_{12} et 4 dans $\text{C} - \text{M}_2\text{O}_3$ (forme cubique $\alpha \text{Mn}_2\text{O}_3$), soit suivant des plans $(\text{MO})_n^{n+}$ avec 4 arêtes communes pour MOC1 et 3 dans A et B - M_2O_3 (formes hexagonale et monoclinique respectivement), (fig. 77)

Un certain nombre de composés qui appartiennent à nos systèmes $\text{An} - (\text{X}, \text{Y})$ adoptent la structure La_2O_3 (forme hexagonale appelée A) ou une structure très voisine : Th_2N_3 , $\beta \text{U}_2\text{N}_3$, $\text{Pu}_2\text{O}_2\text{S}$ (tout le groupe du type $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$), $\text{Ac}_2\text{O}_3 \dots$ et s'ajoutent aux composés correspondants des terres rares ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{Se} \dots$) et de l'yttrium, ainsi qu'aux composés Mg_3Sb_2 et Mg_3Bi_2 considérés comme du type anti-A La_2O_3 .

Tous ces composés sont de symétrie hexagonale avec les caractéristiques suivantes (concernant La_2O_3) :

$$\begin{array}{llll} a = 3,9373 & \text{et} & c = 6,1299 \text{ \AA} \\ D_{3d}^2 & \text{ou} & P \bar{3} m 1 & (Z = 1) \\ \text{La} & \text{en} & 2 \text{ (d)} & \pm 1/3 \ 2/3 \ u \quad u = 0,245 \\ \text{O(I)} & & 1 \text{ (a)} & 0 \ 0 \ 0 \\ \text{O(II)} & & 2 \text{ (d)} & \pm 1/3 \ 2/3 \ u' \quad \text{avec} \quad u' = 0,645 \end{array}$$

Les figures 77 a et 69 c nous montrent la maille $\text{A} - \text{La}_2\text{O}_3$ et ses feuillets de tétraèdres (La_4O) dont l'assemblage est de symétrie trigonale, avec

$e = 3,126$ et $d = 3,014 \text{ \AA}$
tandis que la plus courte distance ($\text{O}-\text{O}$) reste caractéristique des composés ioniques ($2,75 \text{ \AA}$).

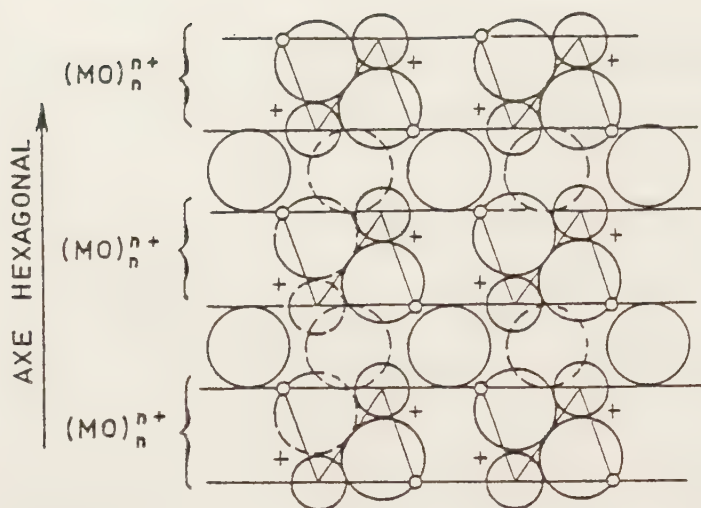
Pour $\beta \text{U}_2\text{N}_3$ on observé :

$$e = d = 2,913 \text{ \AA} \quad \text{car} \quad z(\text{U}) = 0,250 \quad (u = u')$$

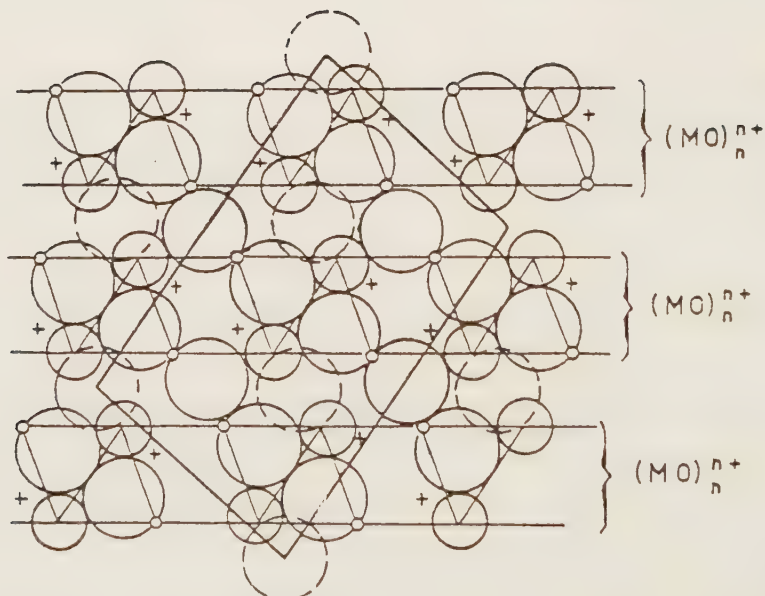
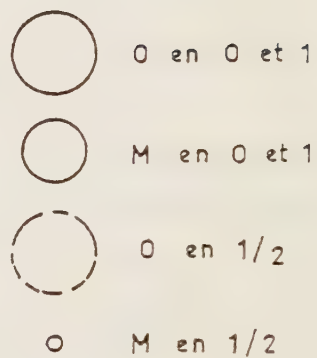
De plus, comme les paramètres a et e valent $3,700$ et $5,825 \text{ \AA}$ respectivement $\sqrt{1327}$, $a_{\text{U}_2\text{N}_3}$ est inférieur à $a_{\text{U}_2\text{O}_3}$ et la distance ($\text{N} - \text{N}$) devient inférieure à celle de ($\text{O} - \text{O}$), ce composé sera donc partiellement covalent.

Si les atomes d'azote occupent des sites tétraédriques, l'environnement des atomes métalliques correspond à un polyèdre formé à l'aide des sommets de deux triangles équilatéraux, perpendiculaires à l'axe $\bar{3}$, disposés à 60° l'un de l'autre (antiprisme normal), et d'un autre atome fixé sur l'axe $\bar{3}$ du côté du triangle le plus proche de l'atome métallique.

$$\begin{array}{rcl} \text{U (I)} & - & 3 \text{ N (II)} = 2,585 \text{ \AA} \\ & & 1 \text{ N (I)} = 2,278 \text{ \AA} \\ & & 3 \text{ N (I)} = 2,229 \text{ \AA} \end{array}$$



a) $A-M_2O_3$ projetée sur le plan (11.0)



b) $B-M_2O_3$ projetée sur le plan perpendiculaire à l'axe monoclinique b .

IV.6 - Structures Tb_2S_2Te

Tb_2S_2Te présente deux types de structures $\overline{1267}$:

- la variété haute température orthorhombique $Immm$ ($Z = 2$).
- la variété basse température monoclinique $B 2/m$ possédant un volume double de celui de la précédente (même axe c et base construite sur les diagonales des faces C de la maille orthorhombique).

Dans ces 2 types formés avec les terres intermédiaires (Tb à Tm et Y), la terre rare forme avec le soufre un feuillet de tétraèdres déformés ($e = 2,52 \text{ \AA}$) et alternée avec des couches planes du second métalloïde ($d_{\text{feuillet-couche}} = 2,16 \text{ \AA}$). (fig. 78)

L'assemblage de ces tétraèdres très aplatis ($Ln_4 S$) relève de la symétrie quadratique déformée.

Ghémard a rapproché ces structures de celle des sulfotellurures de type $Sc_2 S_3 \overline{1267}$. Celle-ci possède un réseau dérivé de celui de $NaCl$ par mise en ordre de lacunes, la maille orthorhombique ($F ddd$) s'inscrivant le long de deux diagonales des faces de la maille $NaCl$:

$$a = 2 a_0 \quad b = a_0 \sqrt{2} \quad \text{et} \quad c = 3 a_0 \sqrt{2}$$

Ces structures dérivent donc d'un réseau cfc lacunaire. Cependant il faut avoir des tétraèdres ou des pyramides assez aplatis et l'atome coordonné doit être suffisamment décentré vers une face ou la base pour bien observer cette analogie; autrement dit, il faut se rapprocher le plus possible d'un environnement octaédrique.

IV.7 - Structure Sb_2S_3

ex. U_2S_3 (orthorhombique, Pbnm, Z = 4)

Tous les atomes se trouvent en positions spéciales
4 (c) : $\pm (u, v, 1/4)$; $\pm (1/2 - u, 1/2 - v, 1/4)$

Dans cette structure les cations se répartissent dans deux sites cristallographiques différents de coordinence 7 (6 + 1 atome additionnel), les uns se logeant dans des prismes parallèles à l'axe c qui forment des colonnes triangulaires, les autres se trouvant à l'intérieur de polyèdres qui dérivent de l'octaèdre. [133]

Ce type de structure représente un cas intermédiaire entre les structures caractérisées par des prismes et celles décrites à partir de l'assemblage d'octaèdres.

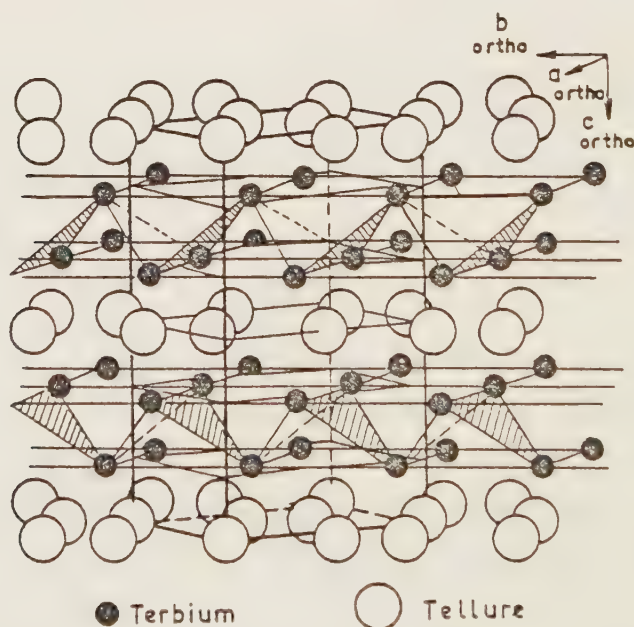


Figure 78 : Structure de $(TbS)_2Te$ orthorhombique : empilement des feuillets de tétraèdres LS_4 et des couches planes de tellure. La maille en trait épais est celle de la surstructure (les atomes de soufre n'ont pas été représentés) d'après Ghémard [126]

C O N C L U S I O N

Dans un premier temps nous avons décrit les structures PbFC1 et $\text{anti-Fe}_2\text{As}$ et donné deux représentations qui les différencient nettement, reposant sur l'alternance de feuillets et de couches planes caractérisant ce genre de composés.

Les composés du type PbFC1 sont généralement stoechiométrique et présentent une exacte compensation électrique et ainsi des liaisons ioniques (ou à caractère ionique dominant). Dans cette structure les feuillets de tétraèdres sont alternés avec deux couches planes d'atomes de l'élément non métallique le plus volumineux.

Les composés de type $\text{anti-Fe}_2\text{As}$ présentent souvent une non-stoechiométrie parfois très importante, un caractère semi-métallique et des liaisons à caractère covalent dominant essentiellement dans les couches planes alternées avec des feuillets pyramidaux.

Dans une deuxième étape nous avons comparé quelques structures rencontrées dans les systèmes $(\text{An}, \text{Ln}) - (\text{X}, \text{Y}, \text{XY})$ dans lesquels X et Y représentent respectivement les éléments pnictogènes et chalcogènes. La plupart de ces structures présentent des déformations des deux structures de référence :

- déplacement des atomes U (II) de α U P_2

- lacunes ordonnées dans $\text{VP}_{1,75}$

- inversions anion-cation conduisant à des structures du genre Fe_2As (ou Cu_2Sb) avec $\text{anti-Fe}_2\text{As}$ (ou ZrSiS ou UAs_2), Ti_2Bi ou La_2Sb avec UGeTe

- glissements ou déformations de groupes d'atomes, de plans ou de mailles entières (La Sb_2 , $\text{La}_2 \text{ Sb}$, Zr Si_2 , Ce Se_2 , Fe O Cl , Nd S Br , Ce S I , $\text{Ce As S} \dots$).

Dans chaque composé les caractères fondamentaux de l'une de nos structures de référence sont conservés avec évidemment quelques modifications des polyèdres de coordination (U Ge Te par exemple) et des feuilletts (Zr Si_2). L'examen de ces différentes structures nous permet de les relier entre elles lorsqu'elles sont quasi-semblables (U Ge Te , $\text{Ti}_2 \text{ Bi}$ et $\text{La}_2 \text{ Sb}$). Dans tous ces composés l'environnement des atomes métalliques (pour la composition 1 : 2) reste basé sur l'antiprisme d'Archimède.

D'autres composés rencontrés dans les systèmes $(\text{An}, \text{Ln}) - (\text{X}, \text{Y})$ ne présentent pas une structure aussi facilement reliable à celles de nos structures de base. Il faut soit passer par l'intermédiaire d'une autre structure plus proche ($\text{B} - \text{Th Ge}_2$ grâce à $\text{A} - \text{Th Ge}_2$ et de là à α et $\beta \text{ Th Si}_2$; Nb As_2 à l'aide des phases plus ou moins bien connues V P_{1-x} et Nb P_{1-x} et de là à Ti As_2 , Mo P_2 , Pb Cl_2 , $\text{Fe}_2 \text{ P}$, Mo S_2 , Nb Se_2 , $\text{Ta Se}_2 \dots$), soit envisager directement un tout autre mode d'empilement atomique (Zr As Te orth. , Nb P S , $\text{Ti As}_2 \rightarrow \text{Ta Se}_2 \dots$). Et en particulier pour le cas des composés de structure Pb Cl_2 , l'environnement des atomes métalliques (toujours pour la composition 1 : 2) repose sur le prisme à base triangulaire.

La plupart de ces structures se différencient essentiellement par le mode d'assemblage de ces prismes trigonaux qui forment de véritables canaux ou colonnes dans lesquels se logent ces cations et qui ressemblent à ceux des bronzes. Ces prismes peuvent, soit être accolés 2 à 2 par leur rectangle de base (Nb As_2 , U Te_2), soit former des chaînes de canaux disposés en dents de scie (Pb Cl_2 , $\text{Ni}_2 \text{ In}$, Mo P_2), soit des groupes de canaux ($\text{Th}_5 \text{ S}_{12}$), soit être un mélange de prismes accolés par leur rectangle de base et de prismes reliés par un sommet (Ti As_2), ou bien encore un mélange de prismes isolés et de prismes reliés par leurs sommets ($\text{Fe}_2 \text{ P}$) ...

Ces structures ne présentent pas de feuillets, ou pratiquement plus, et en conséquence ne peuvent pas être considérées comme lamellaires. Elles ne peuvent être reliées qu'indirectement aux structures PbFC1 et anti- Fe_2As . Néanmoins un sous-motif rhomboédrique commun reste apparent.

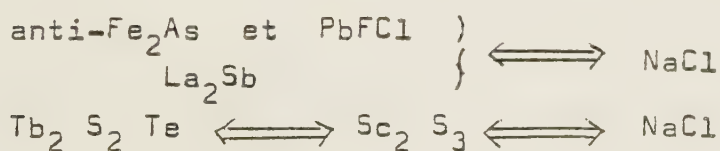
Tous ces composés possèdent une composition égale ou voisine à 1:2 (ou 2:1). Cependant dans les systèmes étudiés, des produits de compositions différentes (1:3, 2:5, 2:3 ...) sont également lamellaires et peuvent même dériver des structures de référence. Tel est le cas de Pu Te_3 dont la maille se forme à partir de 2 mailles Pu Te_2 décalées l'une par rapport à l'autre de $a/2$.

Mis à part $\text{U}_2 \text{Ir C}_2$, les composés du groupe Ba Al_4 présentent aussi des feuillets alternés avec des couches, comme ceux des groupes A - $\text{La}_2 \text{O}_3$ et $\text{Tb}_2 \text{S}_2 \text{Te}$.

Enfin le composé Ce Bi O S_2 nous conduit à une représentation lamellaire constituée par l'alternance de feuillets de tétraèdres ($\text{Ce}_4 \text{O}$) avec des doubles feuillets de pyramides (Bi S_5), ceux-ci remplaçant les doubles couches planes de chlore dans PbFC1 . On peut comparer ce composé avec $\text{Mo O}_6 \text{La}_2$, constitué de couches alternées de groupes Mo O_4 et $\text{La}_2 \text{O}_2$, que l'on peut formuler $\text{Mo O}_4 (\text{La}_2 \text{O}_2)$. $\angle 1367$

On a aussi $(\text{Ce O}) \text{Bi S}_2$.

De l'ensemble de ces composés nous devons également considérer que les structures anti- Fe_2As et PbFC1 ne représentent qu'une étape certes importante, reliant la majeure partie de ces structures avec celle du type NaCl :



Les relations entre deux types de structures, importantes du point de vue existallographique, le sont tout autant du point de vue chimique et de la stabilité. En effet considérons les 3 variétés des sesquioxydes des lanthanides :

La forme A du type	$\text{La}_2 \text{O}_3$	(hexagonale)
" B "	$\text{Sm}_2 \text{O}_3$	(monoclinique)
" C "	$\alpha \text{Mn}_2 \text{O}_3$	(cubique)

Les sesquioxydes $\text{Ln}_2 \text{O}_3$ cubiques et les dioxydes Ln O_2 possèdent des mailles qui relèvent d'un assemblage cubique compact tandis que les variétés A et B - $\text{Ln}_2 \text{O}_3$ se forment à partir d'un assemblage hexagonal compact.

Les dioxydes relèvent de la symétrie cubique de type fluorine et la maille des sesquioxydes C $\text{Ln}_2 \text{O}_3$ dérive de celle des Ln O_2 en libérant deux oxygènes des 8 sites tétraédriques, créant 2 lacunes ordonnées qui provoquent une distorsion du site métallique. Cette perte de deux atomes abaisse la symétrie de la maille fluorine, d'où une valeur du paramètre de maille de C - $\text{Ln}_2 \text{O}_3$ double de celle du paramètre de Ln O_2 .

La forme monoclinique, de type B, n'est autre qu'une distorsion du modèle hexagonal. Ainsi les 2 formes A et B - $\text{Ln}_2 \text{O}_3$ sont cristallographiquement très voisines.

Ces 2 groupes sont également reliés entre eux, les environnements octaédriques des atomes métalliques des sesquioxydes de type C pouvant se disposer très facilement de manière à former une structure hexagonale.

Les structures cubiques C - $\text{Ln}_2 \text{O}_3$ et hexagonale A - $\text{Ln}_2 \text{O}_3$ dérivent donc l'une de l'autre, mais la transformation entre ces 2 types est "reconstructive de première coordination" (ordre et nombre des plus proches voisins modifiés) et il en résulte une cinétique de transformation assez lente. [134]

Au contraire la barrière de potentiel s'opposant à la transformation $A \longleftrightarrow B$ est beaucoup plus réduite car le nombre de liaisons n'est pas modifié.

Ce mode de raisonnement peut s'appliquer à toutes les formes allotropiques observées ($\alpha - \beta$ U P₂ avec $T_t = 85^\circ\text{C}$; $\alpha - \beta$ Th As₂ avec $T_t = 1100^\circ\text{C}$).

Un autre intérêt de la connaissance complète des structures cristallines (et de leurs relations cristallographiques) réside dans le fait que l'on peut ainsi connaître avec précision toutes les distances inter-atomiques et essayer de déterminer toutes les liaisons et types de liaisons possibles, compte tenu de la configuration électronique des atomes. Et en combinant ces résultats avec ceux obtenus à l'aide des mesures physiques (propriétés magnétiques et électriques, absorption U.V. - visible, même I R ...) on peut espérer arriver à comprendre les recouvrements orbitaux métal-métal et métal- non métal, et tous les effets attenants, entre autres l'effet néphélauxétique, et à retrouver les propriétés électriques. Cet effet néphélauxétique qui se manifeste par un déplacement vers le rouge des bandes d'absorption par rapport à leur position pour l'ion libre métallique, est très marqué pour les oxydes de terres rares et les composés Pr₂ O₂ Te et Nd₂ O₂ Te, et il est considéré comme une tendance à une liaison covalente "extraordinairement courte" d'après C.K. Jorgensen [135] 2,30 Å pour La dans le "complexe" Ln O⁺ ou Ln₂ O₂²⁺ (légèrement inférieure à la somme des rayons ioniques) qui possède des propriétés physiques et chimiques propres et se différencie ainsi des sels du cation normal [136]. Le feuillet (Ln O)_nⁿ⁺ de Nd₂ O₂ Te offre un caractère essentiellement covalent au sein d'une structure plutôt ionique.

Nous résumons l'ensemble de l'étude de ces structures sur la figure 79. Les systèmes (An, Ln) - (X, Y) se classent en deux

groupes d'environnement. Dans le premier groupe, les polyèdres de coordination dérivent de l'octaèdre, et du prisme trigonal dans le second).

- Dans les polyèdres dérivés de l'octaèdre (fig. 79 B) la coordi-
nance autour du cation peut être 6, 7 ou 8. Citons à titre d'exemple:
 θ ou $C Ln_2 O_3$ (NC = 6), $5 Ho_2 S_3$ (7 et 6), $Sc_2 S_3$ (6), $U (C_2)$ (6),
 $Na Cl$ (6), γ ou $C Th_3 P_4$ (8), ou $E Al_2 O_3$ (6), $Sc_2 Te_3$ (6),
 $(Er, Yb)_3 Se_4$ (6).

- Dans les polyèdres dérivés du prisme trigonal ou de l'antiprisme
à base carrée (fig. 79 B), la coordi-
nance autour du cation peut
être 6, 7, 8 ou 9, (l'antiprisme d'Archimède n'est qu'un cas bien
particulier, bien défini du prisme trigonal : 2 prismes triangulaires
à 90° , plus un autre atome en face de la face commune (de côté a)
des 2 prismes). Les structures, comportant ce genre de polyèdres,
sont :

a) prisme trigonal et dérivés :

$La Cr Se_3$ (9), $Pb Cl_2$ (9), $Th_7 Se_{12}$ (8), $U Te_2$ (8), $N P S$ (8),
 $Zr As Te$ orth. (8) ...

b) antiprisme d'Archimède et dérivés :

anti- $Fe_2 As$ (9), $Fe_2 As$ (9), $Pb FCl$ (9), $\alpha U S_2$ (quad.), $\alpha U P_2$ (9),
 $La Sb_2$ (9), $Zr Si_2$ (10), $La_2 Sb - U Ge Te - Ti_2 Bi$ (9), $Ce As S$ (9),
 $Ce Se_2$ (9), $Er Se_{1,8}$ (9), $Nd Te_3$ (9), $Fe O Cl$ (6), $Lu S Br$ (6) ...

- Dans certaines structures les deux environnements sont présents
simultanément. C'est le cas dans :

$Y_5 S_7$ (Y(II) NC 7 prismatique, Y(I) et (III) NC 6 octaédrique),
 $Yb_3 S_4$ (Yb^{2+} 7 p et Yb^{3+} 6 o), $Er_9 La_{10} S_{27}$ (La III, IV, VII 7 p),
La VI et VIII 8 p, Er I, II, IV et X 6 o, Er IX en 7 o),
 $\alpha Gd_2 S_3$ ou A ou $\alpha La_2 S_3$ (La (I) en 7 o, La (III) en 8 p),
 $U_2 S_3$ (U (I) en 7 o et U (II) en 7 p), $Ce Tm S_3$ (8 sites 7 et 8 p),
4 sites 7 o et 4 sites 6 o), $Nd Yb S_3$ (8 p, 6 o), $Y Sc S_3$ (8 p, 6 o)
et $Er Sc S_6$ (8 p, 7 o et 6 o).

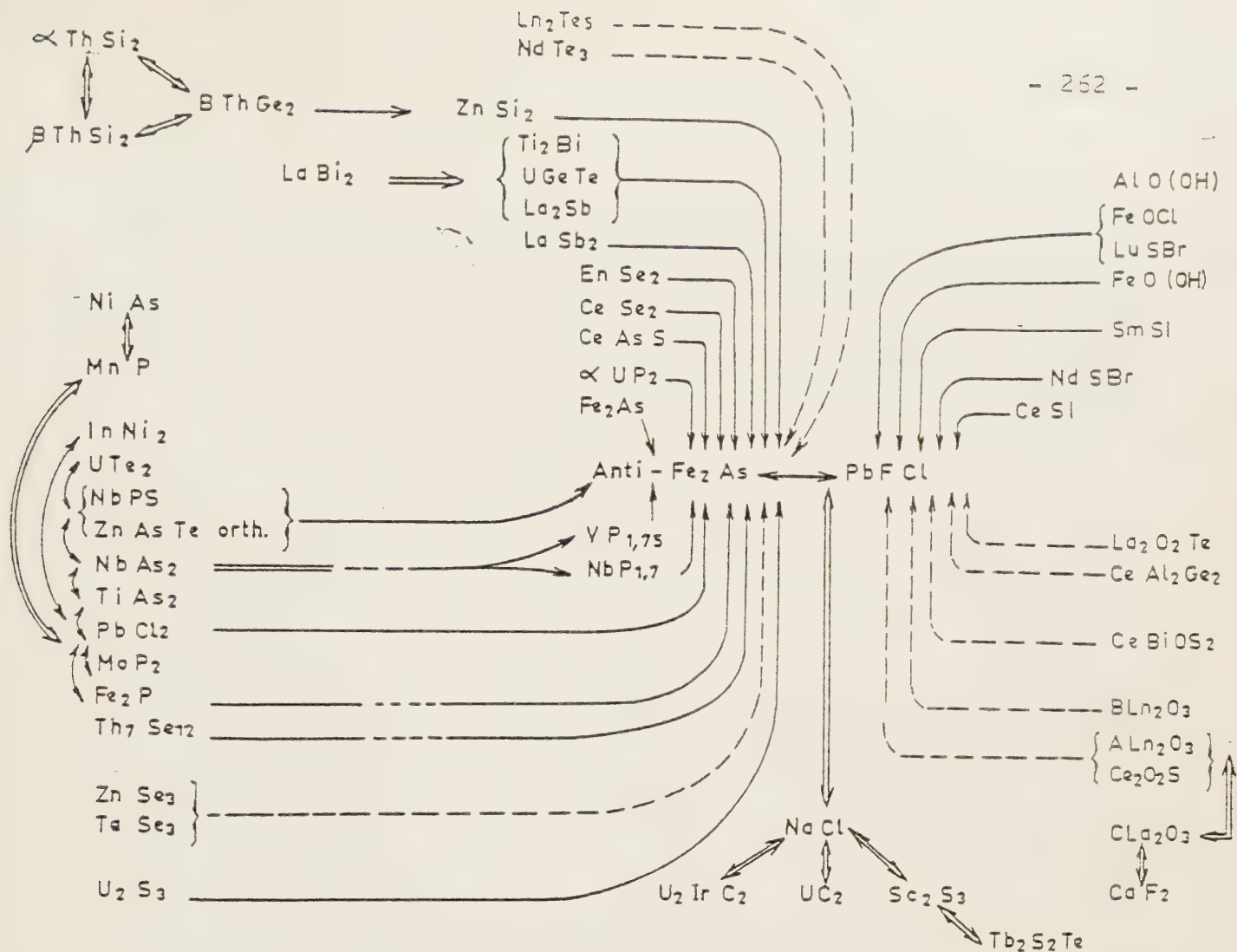
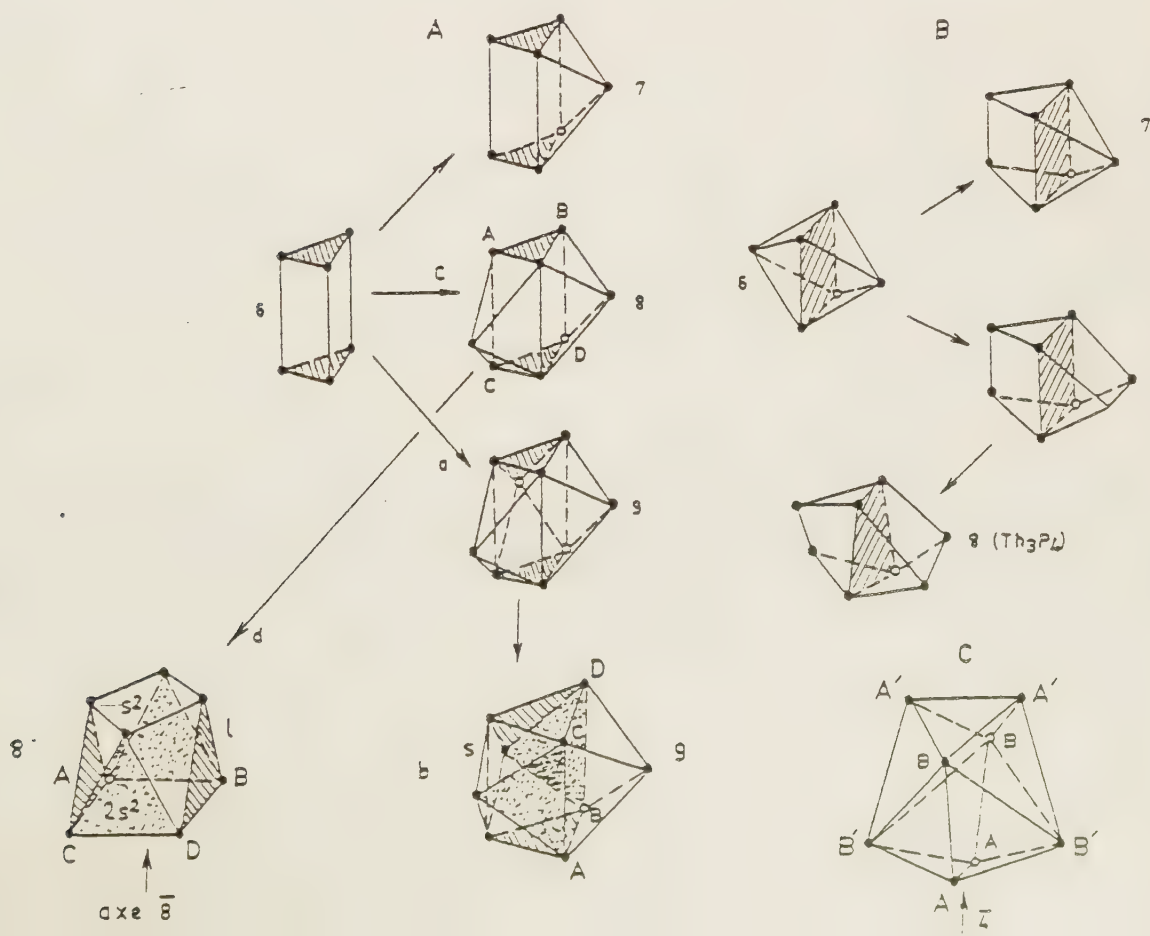


Figure 79 : Structures rencontrées dans les systèmes (An, Ln)-(X, Y) et polyèdres de coordination.



Le premier groupe auquel nous pouvons ajouter les dioxydes LnO_2 et AnO_2 , rassemble des composés de structure normalement développée dans les 3 directions de l'espace. Par contre le 2ème groupe réunit des composés lamellaires ou présentant des canaux ou colonnes de prismes trigonaux.

D'ailleurs la stabilité de la coordination prismatique trigonale, en concurrence avec la coordination octaédrique très connue, a été discutée par Haas [137] à propos des dichalcogénures de Nb, Ta, Mo et W. Lorsque ces composés présentent la coordination prismatique ils offrent de courtes distances interatomiques d'où découlent quelques propriétés intéressantes. Par exemple la structure lamellaire de MoS_2 et NbSe_2 communique à ces composés un clivage facile qui permet de les utiliser comme lubrifiant (NbSe_2 étant conducteur contrairement à MoS_2). De même on peut intercaler entre les feuillets de TaS_2 une grande variété de molécules organiques pouvant écarter les feuillets jusqu'à 60 Å tout en conservant globalement les propriétés de TaS_2 . En particulier la supraconductivité, observée à basse température pour les disulfures et diséléniures de niobium et de tantale, se retrouve dans les composés sandwich ou "millefeuilles" formés (organométalliques), et elle est attribuée aux liaisons présentes à l'intérieur des feuillets (supraconductivité anisotrope bidimensionnelle).

Les anions S, Se et Te étant facilement polarisables et les cations fortement chargés, il en résulte une forte polarisation des anions, une augmentation de la covalence des liaisons hétéropolaires qui stabilise certaines structures.

Par exemple la structure du type CsCl pour CsCl, CsBr et CsI, et la structure PbCl_2 pour BaCl_2 , BaBr_2 et BaI_2 , se font au détriment des structures très courantes NaCl et CaF_2 et s'interprètent par l'accroissement de la polarisation des anions.

De même les composés dans lesquels on trouve la coordination prismatique présentent un caractère plus covalent que leurs homologues reposant sur un empilement d'octaèdres. Ainsi pour la plupart des nitrures, oxydes et halogénures, l'environnement octaédrique s'impose, tandis que lorsque l'ionocité diminue et que la polarisation croît, l'existence de la coordination prismatique peut avoir lieu.

Dans la chimie des complexes de terres rares et d'actinides on retrouve de nombreuses coordinences et en particulier :

* Pour la coordinence 8, il existe, en plus du cube, deux polyèdres qui se concurrencent du fait que leurs énergies coulombiennes sont pratiquement égales. L'apparition de l'un ou l'autre dépend du ligand et des forces d'empilement moléculaire [136]. Ce sont :

- l'antiprisme à base carrée défini par le rapport l/s (fig. 79 Ad) l'angle θ que fait l'axe de la liaison M-X (de MX_8) avec l'axe 4. Les valeurs les plus favorables de cette structure sont :

$$\frac{l}{s} = 1,057 \quad \text{et} \quad \theta = 57^\circ 3' \quad (D_{4d})$$

- le dodécaèdre à faces triangulaires (D_{2d}) défini par le rapport MA/MB (fig. 79 C) et les angles $\theta_A = A_4 - MA$ et $\theta_B = A_4 - MB$ ou bien par les deux trapèzes perpendiculaires AABB et A'A'B'B'. Les sommets A et B sont deux ligands et on retrouve les six autres à l'aide de l'axe 4. Les valeurs les plus favorables (1,03; 35,2° et 73,5°) sont très proches de celles du modèle sphérique (1,00; 36,9° et 69,5°).

* Pour la coordinence 9, le prisme trigonal (D_{3h}) à trois liaisons supplémentaires, l'antiprisme d'Archimède à base carrée et "coiffé" (C_{4v}) et le cube "coiffé" (C_{4v}) se partagent cette coordinence des complexes d'actinides et de lanthanides. Le plus courant est le polyèdre D_{3h} avec l'hybridation $1s \ 3p \ 5d$ [138],

et les deux autres ne se rencontrent pratiquement que dans ces complexes et les composés solides d'actinides et de terres rares.

Ainsi comme le polyèdre de Th dans $\text{Th}_3 \text{P}_4$, l'antiprisme d'Archimède "coiffé" n'existe pratiquement que pour les composés formés à partir des éléments de terres rares et d'actinides (exceptions ZrSi_2 , $\text{V P}_{1,75}$, Fe_2As). Donnons quelques exemples :

D_{3h}	C_{4v} (antiprisme)
$\text{Rb Th}_3 \text{F}_{13}$	$\text{M}_2 \text{O}_2 \text{Te avec La} \longrightarrow \text{Dy}$
$\alpha \text{ K Th}_6 \text{F}_{15}$	(DMF) Th T_4 (T = tropolonato)
$\text{Cs M}_6 \text{F}_{25}$ avec U, Th	$\text{UF}_4, 2,5 \text{ H}_2\text{O}$
$\text{M}_2 (\text{SO}_4)_3, 9 \text{ H}_2\text{O}$ avec La, Ce	$\text{M} (\text{C}_2 \text{O}_4) (\text{H C}_2\text{O}_4) 3 \text{ H}_2\text{O}$ avec
$\text{Ce}_2 (\text{SO}_4)_3, 4 \text{ H}_2\text{O}$	Dy, Er, Yb
$\beta \text{ K Ce F}_4$	
M Cr Se_3 avec La $\longrightarrow \text{Nd}$	
$\text{Nd}_4 \text{W}_3 \text{O}_{15} \dots$	

En comparant ces polyèdres on s'aperçoit immédiatement que le prisme trigonal possède 3 faces latérales identiques faisant entre elles des angles de 60° dans le cas idéal, mais les 3 autres atomes se trouvent à des distances de M généralement différentes de celles observées pour M X_6 .

L'antiprisme d'Archimède présente 2 faces carrées parallèles et dont le rapport idéal des surfaces vaut 2, le 9ème atome se trouvant en face du grand carré.

Si l'on essaie de représenter, dans le cas le plus favorable, un antiprisme à partir du prisme on doit former un carré parallèle à l'une des faces latérales en se servant des 2 sommets restants de MX_6 et des 2 atomes extérieurs plus proches voisins de ces 2 sommets. La figure formée ressemblerait à un antiprisme si :

- l'arête latérale était de longueur voisine de celle du triangle
- le carré formé n'était pas trop distordu
- et si la dernière liaison (la 9ème) traversait bien le grand carré et non le plus petit,

ce qui ne se produit pas dans les composés adoptant le polyèdre D_3

Cependant ces polyèdres peuvent cohabiter ou être déformés, et ainsi on obtient toute une série de polyèdres et de structures intermédiaires, tel est le cas des ferrites de terres rares orthorhombiques de type perovskite, Ln Fe O_3 .

L'examen des distances $\text{Ln} - \text{O}$ révèle un nombre de coordination de l'élément lanthanidique égal à 8 pour les ferrites de samarium et les autres terres rares plus lourdes alors que celui de La s'élève à 9.

Cette étude approfondie des structures cristallines, et en particulier des polyèdres de coordination (polyèdres formés par les atomes plus proches voisins de nature différente ou de même nature, puis ceux construits sur les atomes plus proches voisins suivants ...) s'avère être indispensable pour tout examen d'énergie de réseau ou des interactions magnétiques. En effet, pour déterminer par exemple la structure magnétique d'un composé antiferromagnétique une bonne connaissance des sites cristallins des atomes porteurs de moments magnétiques est nécessaire et conduit aux résultats donnés dans les rappels bibliographiques du chapitre intitulé "Propriétés magnétiques de quelques pnictures de trans-uraniens". (P. 123)

AUTO - IRRADIATION DES PNICTURES
DE TRANSURANIENS

Le rapprochement effectué entre les composés de terres rares et ceux d'actinides est déjà apparent dans la position des éléments correspondants dans la classification de Mendéleiev. A quelques exceptions près, l'étude cristallographique des pnictures et des chalcogénures des deux séries révèle l'existence de nombreux caractères communs. Cependant, la radioactivité des actinides peut compliquer la cristallographie de leurs composés, en particulier :

- la valeur du paramètre de maille dépend du temps dans la plupart des cas, de la température et de l'élément radioactif également.
- il peut se produire des changements de phases à température ambiante par abaissement des températures de transformation allotropique ou par radiolyse (perte Br_2 , O_2 ...).
- on peut obtenir un élargissement des raies de diffraction des rayons X, aux grands angles essentiellement, un affaiblissement des intensités et même un état métamict.
- les propriétés physiques peuvent être modifiées par l'existence de défauts cristallins supplémentaires créés par l'autoirradiation.

Ainsi, nous allons consacrer le chapitre suivant à l'auto-irradiation des pnictures de transuraniens.

INTRODUCTION

Lors des irradiations aux neutrons rapides il se produit une dilatation relativement importante des combustibles irradiés dans les réacteurs. Ce problème, en plus de celui posé par les gaines, a fait l'objet de nombreuses études tant sur le plan technologique que sur le plan de la recherche fondamentale.

Le gonflement des mailles cristallines observé généralement sous l'effet d'irradiation externe ou d'autoirradiation a été mis en évidence très peu de temps après la découverte de la radioactivité. Les différents auteurs se sont d'abord surtout intéressés aux effets secondaires ou aux conséquences telles que la modification des températures de transformations allotropiques généralement fortement abaissées, les changements de phases et les décompositions partielles dus aux profonds dégâts radioactifs provoqués dans les mailles cristallines.

Nous allons donner quelques exemples d'irradiations internes et externes illustrant de telles modifications, puis après avoir passé en revue les différents types de défauts et leur migration, nous verrons l'influence de la dose d'irradiation et de la température sur le gonflement du réseau.

Ensuite nous envisagerons les résultats obtenus avec nos composés et nous les comparerons à ceux de la littérature.

I - GENERALITES

I.1 - Etude de l'action de l'irradiation sur les mailles cristallines.

I.1.1 - Expansion des paramètres cristallins.

L'irradiation neutronique de cristaux de magnésie, spinelles et saphir, provoque une expansion de paramètre de maille de l'ordre de 1 %; on observe une expansion analogue pour le diamant, le carbure de silicium, le quartz, le béryl ou le zircon ... alors que le corindon et le rutil ne subissent pas de variation détectable [134].

De plus cette expansion présente souvent une anisotropie, c'est à dire qu'elle se développe préférentiellement dans une direction précise. Par exemple elle se produit suivant l'axe a du quartz α et du zircon ($\Delta a = 1,4 \Delta c$), et suivant l'axe c du graphite et du nitrure de bore. Cette anisotropie souligne sans doute la différence des énergies et types de liaisons rencontrées dans ces diverses directions. Cependant pour les composés d'éléments légers tels que B, Li, ... la réaction nucléaire supplémentaire (α, n) produit d'importants dégâts radioactifs. Enfin l'accumulation d'impuretés (gaz rares par exemple) dans les combustibles irradiés des réacteurs participe également au gonflement observé.

Dans le cas d'autoirradiation il se produit un phénomène similaire pour les composés d'éléments émetteurs α . Nos composés se prêtent donc très bien à ce genre d'expansion. Celle-ci a été surtout étudiée à partir des oxydes et des carbures de transuraniens, ainsi que dans des minerais de zircon contenant des traces d'uranium et de thorium.

Elle se stabilise en général à une valeur maximum pour chaque composé attribuée à une concentration maximum en atomes interstitiels dans le réseau [161]. On observe donc au bout d'un certain temps une expansion maximum dite de saturation, du paramètre de maille, suivant la relation :

$$\frac{\Delta a}{a_0} = A (1 - e^{-B \lambda t}) \quad [162]$$

dans laquelle on a :

a_0 = paramètre cristallin avant irradiation, non encore affecté

A et B = 2 constantes

λ : constante radioactive et t le temps

La plupart des courbes de variation de paramètres de maille des composés examinés en fonction du temps vérifient cette loi exponentielle. Citons par exemple :

ThO ₂ dosé au ²³⁸ Th	[163]
²³⁸ PuO ₂	[134]
²³⁹ PuO ₂	[162]
²⁴⁰ PuO ₂	[164]
²³⁹ PuC et ²³⁹ PuC _{1-x}	[164, 165]
²³⁹ Pu ₂ C ₃	[164, 165]
²⁴¹ AmO ₂	[164, 166, 167]
²⁴¹ Am ₂ Hf ₂ O ₇	[167]

avec des constantes appartenant aux domaines :

$$0,8 \leq A \cdot 10^3 \leq 4,7$$

$$0,9 \leq B \cdot 10^{-4} \leq 3,2$$

Cette courbe exponentielle est analogue à celle obtenue pour une cible irradiée pour une dose d'irradiation neutronique donnée (n) (9)

$$\frac{\Delta a}{a_0} = A (1 - e^{-\gamma n}) \text{ où } A \text{ et } \gamma \text{ sont deux constantes} \quad [168]$$

Cependant quelques auteurs sont en désaccord avec ces résultats, en particulier Kapshukov et al. qui obtiennent des anomalies

dans leurs courbes de $^{238}\text{PuO}_2$ et $^{244}\text{CmO}_2$ [169] (maximum et minimum intermédiaires), de même Keller [169] pour $\text{Li}_4 \text{Am O}_5$ (le paramètre a croît sans cesse avec le temps tandis que b passe par un maximum).

Dans certains cas nous pouvons observer au contraire une contraction. A l'inverse de α Pu ($A = 3,37 \cdot 10^{-2}$ ou $2 \cdot 10^{-2}$ et $B = 1,08 \cdot 10^{-4}$ ou $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ selon différents auteurs), δ Pu et β Pu présentent une contraction de leurs paramètres de maille :

pour β Pu stabilisé par trempe et dopé avec des noyaux de titane :
 $A = 0,16 \cdot 10^{-2}$ et $B = 6,8 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$ à 42°K
et pour δ Pu dopé avec 6 % d'atomes Al ou 12 % d'atome Sc :
 $A = 5,42 \cdot 10^{-2}$ et $B = 0,84 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$ à 4°K

Si l'augmentation de volume peut être admise à partir des défauts et principalement des paires de Frenkel créées (et des impuretés dans le cas d'irradiations neutroniques très fortes), la contraction observée a fait l'objet de deux explications :

- Calais et Zanghi [170, 171] pensent à une promotion des électrons 5f qui sauteraient dans la bande de valence 6d (le rayon de Pu diminue). Les atomes de Pu en position intersticielle et les plus proches voisins (le tout formant des intersticiels dissociés (voir § I.2.1)) subiraient plus ou moins cette promotion 5f - 6d. La récupération d'une partie de l'énergie de compression résultant de l'occupation d'un site intersticiel permet la formation de liaisons covalentes hybrides entre les niveaux 5f et 6d des atomes intersticiels et des plus proches voisins.

La plus courte distance interatomique de Pu δ vaut $3,28 \text{ \AA}$ et la valeur maximum pour qu'il y ait hybridation 5f - 6d, $3,4 \text{ \AA}$ [172]. Dans les alliages Pu Al et Pu Sc, Sc dilate le réseau Pu alors que Al le contracte. Dans ces conditions il y a une plus grande localisation des électrons f des atomes de plutonium en site normal dans les alliages Pu Sc. Lorsqu'il existe des atomes intersticiels ils trouvent dans ces derniers alliages une meilleure disponibilité

des électrons f car ils ne sont pas déjà employés. La promotion 5f - 6d peut donc mieux se réaliser. Il en résulte une contraction plus forte pour les alliages Pu Sc ($\frac{\Delta a}{a_0} = 15 \%$) que pour les alliages Pu Al. Ces contractions sont importantes bien que le scandium et l'aluminium détruisent partiellement la périodicité du réseau Pu.

- Cependant pour comprendre à la fois la contraction des phases allotropiques Pu δ et Pu β et la dilatation de Pu α , Marples et Hall [173] font intervenir une forme supplémentaire amorphe et de densité intermédiaire vers laquelle tendent celles des trois phases envisagées.

La zone perturbée par l'existence d'un site interstitiel occupé (dissocié a fortiori) pourrait rendre compte de cette phase finale et rendre cohérentes et complémentaires ces deux explications.

I.1.2 - Elargissement des raies (hkl)

Dans quelques cas particuliers il a été observé un élargissement des raies des diffractogrammes de rayons X : B₄ C, Zr B₂, Zr Si O₄, α Si O₂, Li F, α U, U C, P noir, C graphite ... irradiés par des doses élevées de neutrons. Ceci est dû vraisemblablement à l'accumulation de défauts ponctuels, d'amas et de boucles de dislocations, et à l'apparition de centres de contrainte, de distortions induites dans les points thermiques [134].

Dans le cas de l'autoirradiation des oxydes et carbures de plutonium et d'américium (Pu²³⁹ et ²⁴⁰, Am²⁴¹), l'intensité des raies aux grands angles décroît, et celles-ci deviennent même diffuses pour AmO₂. [166]

I.1.3 - Etat métamicté.

L'irradiation de la silice ou du diamant par des neutrons et l'autoirradiation des composés du ²¹⁰Po (ex. Po Br₄) et de

curium (ex. Cm_2O_3 et Cm Al O_3) conduit à l'amorphisation de ces produits, soit par altération chimique (Br_2 , O_2), soit par accumulation d'impuretés et formation de défauts de grande dimension (effondrement du réseau cristallin) [134, 174, 175].

I.1.4 - Transformation de phases.

Donnons quelques exemples :

P blanc $\xrightarrow{\beta \text{ et } \gamma \text{ (Radon)}}$ P rouge [176]

Sn blanc $\xrightarrow{\text{vitesse accrue}}$ Sn gris [177]

Zr O_2 monoclinique $\xrightarrow{n \text{ à } 150^\circ\text{C}}$ ZrO_2 cubique
(Tt habituelle : 1100°C) [178]

^{210}Po rhomboédrique $\xrightarrow{36^\circ\text{C}}$ Po cubique et lorsque la décroissance de polonium a atteint une certaine limite il se produit la réaction inverse. [179]

$^{244}\text{Cm}_2\text{O}_3$ cubique $\longrightarrow$ Cm_2O_3 hexagonale avec une perte possible d'oxygène. [134]

De même la structure perovskite de Cm Al O_2 [174] devrait être de symétrie rhomboédrique à température ambiante; or elle est stabilisée par autoirradiation sous sa forme cubique obtenue généralement à haute température. Au bout de 8 jours après sa préparation ce composé se trouve déjà à l'état amorphe.

Le dioxyde de californium présente un spectre de RX caractéristique de la forme rhomboédrique qui s'obtient habituellement pour la forme déficitaire en oxygène à haute température.

I.2 - Défauts - Nature et diffusion des défauts cristallins.

I.2.1 - Défauts ponctuels.

Les diverses variétés de défauts entraînent des modes de diffusion différents.

L'imperfection la plus simple est l'existence de sites vacants dans le réseau du cristal, ou de paire de sites vacants de signe opposé pour un cristal ionique : il s'agit d'un défaut de Schottky. Lorsque nous avons un atome en position intersticielle, sans lacune ou avec une lacune correspondante, il s'agit respectivement d'un défaut d'antischottky et d'une paire de Frenkel. Les atomes en position intersticielle ont donc quitté leurs sites cristallins, et pour ce faire il faut une énergie minimum E_d nécessaire pour briser les liaisons et franchir la barrière de potentiel des atomes voisins qui s'opposent à leur mouvement; autrement dit les atomes qui font normalement obstacle au saut doivent suffisamment s'écarter de leur site pour permettre le passage de l'atome migrant. Il s'ensuit une expansion locale du réseau.

Ces atomes migrants se déplacent dans le réseau plus ou moins facilement suivant les directions d'éjection caractérisées par la force relative des liaisons à rompre qui, avec les forces de liaisons déjà existantes, forment un couple de rappel qui rend à ramener et à garder l'atome dans sa position initiale. Il faut donc une énergie E_d suffisante pour franchir le col séparant les 2 vallées ou puits de potentiel.

A l'aide des théories dynamiques de Rice et de Flynn, on peut calculer la valeur de cette énergie E_d et en déduire la probabilité de saut, d'où :

$E_d \approx 25$ eV représente une valeur moyenne normalement admise pour déplacer un atome de son site cristallin, cette énergie

varie de 18 à 43 eV suivant la direction d'éjection dans le cuivre de structure c f c. [134, 180, 181]

Lorsqu'une lacune est créée les atomes plus proches voisins peuvent sauter dans ce site vacant et ainsi il se produit une migration des atomes dans le cristal par une série de sauts avec les lacunes suivantes. Le mécanisme lacunaire de diffusion existe dans la plupart des métaux purs et des solutions solides de substitution.

Cette diffusion peut être également attribuée aux atomes interstitiels. Ceux-ci peuvent :

- soit sauter de site interstitiel en site interstitiel et ainsi migrer dans le cristal (diffusion interstitielle directe rencontrée dans la diffusion des métaux nobles dans Pb, Sn, In, K ...)
- soit pousser un atome situé dans un site normal du réseau pour occuper sa place, celui-ci se trouvant à son tour en position interstitielle, et ainsi de suite (diffusion interstitielle indirecte rencontrée probablement dans l'autodiffusion dans Pu ϵ et Cs δ).

Cependant la présence d'un atome interstitiel peut ne pas être localisée en un point précis du réseau, puisque l'augmentation de volume enregistrée se répartit sur les atomes plus proches voisins, mais peut s'étaler suivant une rangée entière à n atomes initialement, remplacés par $n + 1$ atomes. La migration se fait alors grâce à un petit glissement de chaque atome de la rangée. Il s'agit de crowdions (dans Cu à 50°K). [171]

De même pour une lacune dite relaxée on n'aurait plus de structure bien définie dans son proche voisinage comprenant 12 à 14 atomes et cet ensemble migrerait à l'aide d'un mécanisme analogue à celui de la fusion.

Cependant ces deux derniers mécanismes de diffusion semblent très douteux pour les métaux compacts et cubiques centrés, alors

que les deux premiers, bien admis, peuvent se cumuler (mécanisme dissociatif). [171]

La diffusion est favorisée, surtout à très basse température, par la présence de dislocation et joints de grains appelés "courts-circuits" de diffusion, cependant ces défauts cristallins ne sont pas ponctuels.

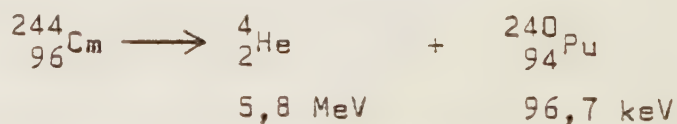
I.2.2 - Défauts non ponctuels.

La surface d'un cristal constitue déjà un défaut non ponctuel. Les dislocations, les sous-joints de flexion (constitués d'une ou deux familles de dislocations coins) et les joints de grains représentent la majeure partie des défauts non ponctuels.

Les lacunes et les interstitiels isolés peuvent s'agglomérer. A haute température on peut avoir une diffusion par bilacunes. Ces agglomérations par paires d'abord, puis par ensembles beaucoup plus importants, forment dans les cristaux des petits pores sphériques et des cavités planes ainsi que des rangées et des plans d'atomes interstitiels. Ces boucles de dislocations conduisent dans certains cas à de véritables fautes d'empilement adoptant des directions privilégiées (vecteurs de Buerger). [182]

I.2.3 - Défauts dus à l'irradiation.

Dans les composés radioactifs d'actinides, principalement émetteurs α sauf $^{249}_{97}\text{Bk}$ ($^{249}_{97}\text{Bk} \rightarrow \beta$ ($E = 0,114$ eV maximum) + $^{249}_{98}\text{Cf}$), sont créés d'importants dégâts ayant pour origine soit l'émission α , soit les noyaux de recul :



Seulement 10 % de l'énergie apportée par la désintégration sert à créer des défauts, le reste de cette énergie libérée se dissipe en chocs inefficaces qui sont vibrer les atomes autour

de leur site. Dans l'exemple choisi (^{244}Cm) [183], 99 % de l'énergie emmenée par les noyaux d'hélium ne produisent que des excitations électroniques et des ionisations, le reste créant des paires de Frenkel en fin de parcours (10 à 20 pm), tandis que les noyaux de recul, au contraire, provoquent de nombreux déplacements atomiques sur tout leur trajet, et en fin de parcours des pics de déplacement avec des points thermiques bouleversant toute la structure cristalline.

Les modes de dissipation de l'énergie en fonction du domaine énergétique sont illustrés par la figure 80 (d'après NOE [134]).

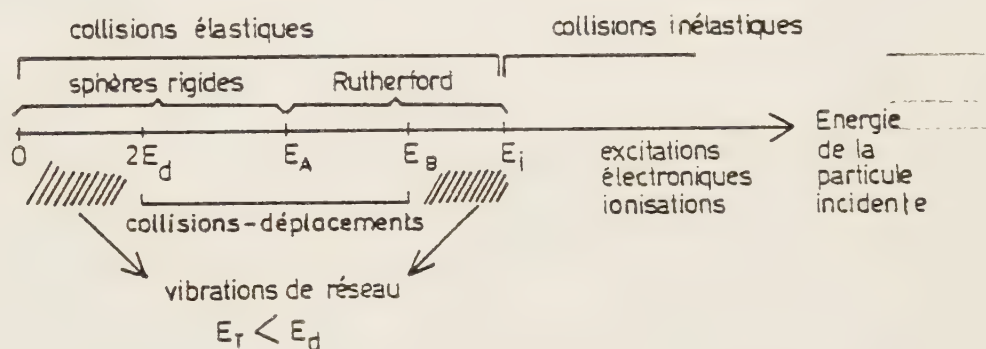


Fig. 80

Modes de dissipation de l'énergie en fonction du domaine énergétique.

où :

E_A représente l'énergie limite entre les domaines d'application des lois de Rutherford ($E > E_A$) et celles relatives aux sphères rigides ($E < E_A$) et vaut :

$$2 E_R \frac{M_1 + M_2}{M_2} Z_1 Z_2 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}$$
 dans laquelle E_R est l'énergie de Rydberg et M_1 et M_2 les masses respectives de la particule incidente et de la cible.

E_B représente l'énergie seuil au dessus de laquelle les collisions de Rutherford ne sont plus suivies de déplacement et est égale à :

$$\frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \times E_A^2 / E_d.$$

E_i est l'énergie minimale pour que la particule incidente (M_1, E) puisse produire une collision inélastique.

$E_i = \frac{1}{8} \frac{M_1}{m} I_0$ où m est la masse de l'électron et I_0 la plus basse énergie d'excitation électronique de l'atome cible (5 eV pour les isolants).

$E_d = 4 E_s = 25$ eV; l'énergie nécessaire au déplacement d'un atome de son site cristallin vaut quatre fois l'énergie de sublimation,

et E_T correspond à l'énergie transmise au réseau.

Pour le curium, NOE donne les valeurs suivantes :

* α ^{244}Cm	E_i	=	4,6 keV
	E_0	=	5,8 MeV = E
	E_A	=	25 heV
	E_B	=	400 heV

Puisque $E_0 \alpha \gg E_i$ on observe, le long du début du parcours du noyau d'hélium, des excitations électroniques et de nombreuses ionisations ($E_A > E_i$), et au bout d'un certain temps, lorsque E_α devient inférieure à E_i , il se produit quelques déplacements (100 à 200 selon la plupart des auteurs).

* et E_{recul} Pu^{240}	=	96,7 keV	=	$E_r = E$
	E_i	=	276 keV	
	E_A	=	3,25 MeV	
	E_B	=	10^5 MeV	

Comme $E_r < E_i$ l'énergie se dissipe toute entière en collisions élastiques. Les atomes de recul (non ionisés) provoquent chacun près de 2000 déplacements sur un parcours de l'ordre de 60 à 200 Å. Très peu de défauts de Frenkel sont alors formés mais il y a formation d'une gerbe de collisions (cascade de déplacement

pour $E > 100$ keV) et d'un chapelet de cascades pour $E < 100$ keV (fin de parcours) (80 % de défauts créés).

L'énergie se dissipe mieux en surface, puisque les noyaux d'hélium ou les noyaux de recul peuvent s'échapper avant d'avoir communiqué toute leur énergie au réseau. Les mesures d'expansion et de contraction sont donc faussées lorsque l'on utilise les rayons X (méthode de surface). On obtient une valeur correspondant à une variation moindre que celle obtenue réellement.

I.3 - Influence de la dose et de la température sur l'expansion du réseau.

I.3.1 - Influence de la dose d'irradiation.

L'irradiation neutronique de composés de bore [161] conduit dans un premier temps à l'obtention d'un maximum de ΔL (variation de longueur des paramètres de maille) attribué à la formation d'un maximum d'interstitiels dans le réseau, ceci pour une dose donnée. Cependant si celle-ci est fortement accrue après l'obtention du ΔL maximum, on observe un nouveau allongement dû cette fois-ci à l'accumulation d'impuretés He et Li en position interstitielle. L'irradiation neutronique de UO_2 [184] fait croître le paramètre cristallin qui passe ensuite par un maximum et enfin décroît; cette partie décroissante serait liée à l'agglomération des défauts ponctuels en amas et cavités. La densité de ceux-ci semble croître pour les métaux, puis se saturer à partir d'une certaine dose, tandis que leur taille croît constamment avec la dose reçue. Ces quelques résultats restent contradictoires car, pour chaque composé, ΔL est lié à la vitesse de diffusion des défauts. Ainsi pour certains métaux purs on ne peut déceler à température ambiante de ΔL car la diffusion est suffisamment importante pour permettre une cicatrisation très rapide du réseau par la recombinaison des paires de Frenkel (lacunes et interstitiels voisins) et la migration des vacances vers les discontinuités et celle des ions lourds vers les boucles de dislocation.

Les impuretés jouent également un grand rôle, les bulles de gaz (hélium par exemple) peuvent servir de germe aux cavités, surtout à haute température ($T > 450^{\circ}\text{C}$) pour laquelle les atomes gazeux arrivent en position substitutionnelle et non seulement intersticielle.

1.3.2 - Influence de la température.

La température influe surtout sur la migration des défauts créés et leur avenir. [183]

A très basse température les lacunes subsistent à l'état isolé car elles ne diffusent pas tandis que les atomes intersticiels peuvent déjà, du moins en partie, se condenser lentement au sein de cascades de déplacement.

La moindre élévation de température provoque une recombinaison immédiate des paires de Frenkel surtout par migration des intersticiels vers les lacunes toutes proches, et la formation de cavités et surtout d'amas. Par exemple, 85 à 95 % du ΔL obtenu à 4°K de Pu α se sont éliminés dès 100°K .

Ainsi si chaque désintégration provoque des paires isolées et des petites boucles ou amas, la température et la concentration initiale en défauts ponctuels favorisent la condensation de ces défauts en boucles plus importantes.

Si la température s'élève encore (vers 900°K par exemple) les vacances peuvent à leur tour migrer facilement et on obtient une diffusion par bilacunes à très haute température. De plus les recombinaisons entre boucles de nature opposée ou de même nature se comportent comme un effet modérateur sur la vitesse et l'amplitude d'allongement.

Les limites de ces différents domaines correspondent à celles des différents modes de diffusion, variant d'un composé à un autre

mais pratiquement dans tous les cas on obtient à haute température une cicatrisation du réseau cristallin du fait de l'annihilation des paires de Frenkel créées par l'autoirradiation et de l'effondrement des pics de déplacement suivi de la recristallisation.

Il s'avère ainsi que le gonflement des composés soumis aux faibles doses d'irradiation correspond essentiellement à la création de défauts ponctuels; et aux doses plus fortes on assiste à des réarrangements entre les boucles aboutissant à la formation d'un dense réseau de dislocations.

Dans le cas où nous restons à température fixe la longueur de l'échantillon autoirradié n'évolue plus au bout d'un certain temps car les défauts ponctuels responsables de la variation ΔL en très grande partie, ont atteint leur concentration de saturation, leur nombre n'augmente plus, les lacunes et les interstitiels (ou un nombre égal de ceux déjà présents) créés après ce temps limite doivent donc être absorbés par les boucles de dislocations qui les attirent. Il s'établit ainsi un équilibre, et compte tenu des effondrements des pics de déplacement et de leur recristallisation, la courbe exponentielle $\frac{\Delta a}{a} = A (1 - e^{-B \lambda t})$ ou $\frac{\Delta a}{a} = A (1 - e^{-\gamma n})$ s'explique du fait que la fraction des atomes Y ayant subi des dégâts radiatifs augmente avec λ ou n de façon proportionnelle à la fraction des atomes non perturbés :

$$\begin{aligned} \frac{dY}{dn} &= \gamma (1 - Y) \quad [134, 162, 163] \\ Y &= 1 - e^{-\gamma n} \end{aligned}$$

et si ΔL est proportionnelle à la fraction des atomes affectés :

$$\frac{\Delta a}{a_0} = A (1 - e^{-\gamma n})$$

I.3.3 - Conséquences sur les propriétés physiques.

Les propriétés chimiques et physiques des atomes, ions ou molécules, peuvent être affectées par la radioactivité mais il s'avère difficile de distinguer les propriétés physico-chimiques propres de celles qui sont induites par l'autoirradiation.

A basse température la conductivité des métaux actinides croît avec le temps d'autoirradiation [183] suivant une courbe analogue à celle décrite pour l'expansion du paramètre de maille.

A température donnée on a : (basse température)

$$\rho - \rho_0 = A (1 - e^{-\alpha t})$$

avec $A = \rho_{\infty} - \rho_0$ (ρ_{∞} ou ρ de saturation)
 α = constante de temps

On observe également les mêmes paliers que pour ΔL lorsque la température croît puisque la conductivité dépend de la nature des défauts et de leur vitesse de diffusion.

Lorsque les paires de Frenkel se recombinent la résistivité croît très rapidement (ρ 60 K = 50 à 60 % ρ 4 K pour α Pu), la conductibilité électrique des boucles étant nettement inférieure à celle des défauts ponctuels. Une expression de la forme

$$\rho - \rho_0 = A_0 (1 - e^{-\alpha_0 t}) + A (1 - e^{-\alpha t}) + B (1 - e^{-\alpha t})$$

rend mieux compte des résultats obtenus. [183]

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1 - Composés d'américium 241.

II.1.1 - Am_P.

Nous avons interprété une trentaine de diffractogrammes de rayons X à des temps s'étalant de 1 à 50 jours après le dernier chauffage à 800°C (Tableau XLIII).

Au delà du cinquantième jour les raies correspondant aux grands angles deviennent un peu moins bien distinctes, soit qu'elles s'élargissent, soit que leur intensité diminue (ou les deux à la fois).

Une telle amorphisation sous l'effet de l'autoirradiation avait déjà été observée avec AmO_2 par Chikalla et Eyring [166].

Nous utilisons l'extrapolation de Nelson Riley pour calculer la valeur du paramètre de maille; lorsque nous ne pouvons plus mesurer correctement les raies aux grands angles, nous ne connaissons plus la valeur exacte du paramètre de maille. Nous nous contenterons donc des trente premières mesures.

Nous avons tracé la courbe $a = f(t)$ (fig. 81)

La courbe en trait plein a pour équation :

$$a = a_0 (A + 1 - A e^{-B't})$$

où :

a_0 est le paramètre de maille au temps $t = 0$
et A et B' sont deux constantes.

Cette équation est tirée de la relation :

Tableau XLIII Variation du paramètre de maille de Am P (800°C)
en fonction du temps.

Temps (après la fin du dernier chauffage) (j)	Paramètre ° (Å)	$\Delta a \cdot 10^4$ ° (Å)	Paramètre calculé (Å) à partir de la courbe exponentielle
1	5,7084	± 3	5,7073
4,25	5,7090	3	5,7095
5,	5,7089	3	5,7099
6,25	5,7106	3	5,7106
7	5,7107	2	5,7110
8	5,7115	4	5,7115
8,20	5,7123	4	5,7116
8,25	5,7127	3	5,7117
11	5,7131	4	5,7128
11,25	5,7135	3	5,7129
12	5,7131	4	5,7132
12,25	5,7133	8	5,7133
13	5,7132	5	5,7136
13,25	5,7138	6	5,7137
14	5,7138	4	5,7139
14,25	5,7140	2	5,7140
15,20	5,7137	3	5,7143
15,25	5,7141	3	5,7143
18	5,7155	4	5,7151
21,25	5,7170	3	5,7159
25	5,7167	5	5,7166
29,10	5,7170	6	5,7172
29,25	5,7173	5	5,7172
33	5,7177	5	5,7176
36,20	5,7181	3	5,7179
39	5,7184	5	5,7181
40	5,7183	3	5,7182
41,25	5,7177	3	5,7183
43,30	5,7175	4	5,7184
46	5,7192	5	5,7185
50,15 *	5,7184	8	5,7187

* Spectres suivants non retenus car les raies aux grands angles deviennent difficiles à lire.

$$\begin{aligned}
 a_0 &= 5.7066 \pm 0,0006 \text{ Å} & 5,7066 \\
 A_0 &= 0.00223 \pm 0,00008 & 0,00223 \\
 B' &= 0,06 \pm 0,04 & 0,062 \\
 a_s &= 5.7193 & 5,7193
 \end{aligned}$$

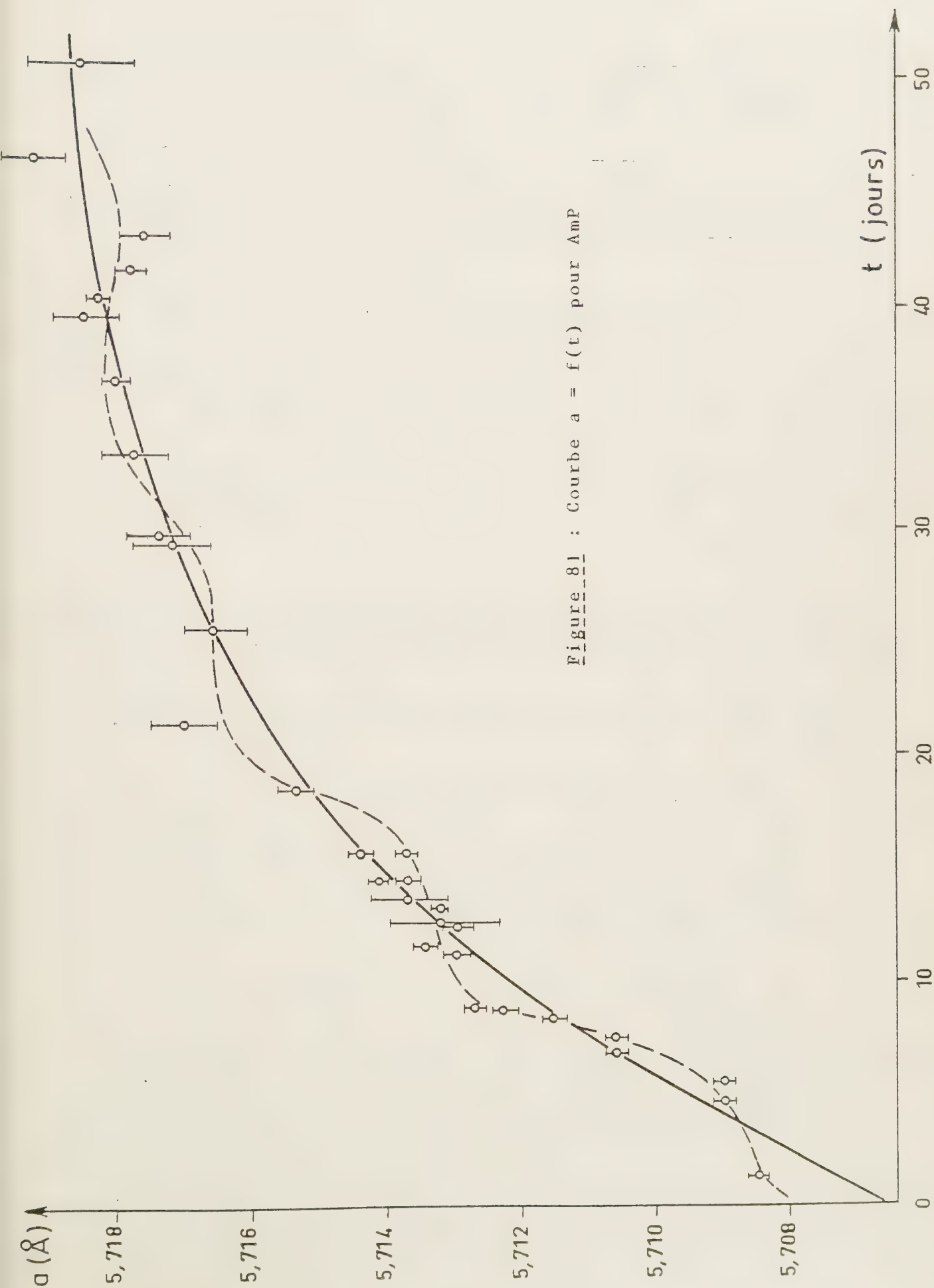


Figure 81 : Courbe $a = f(t)$ pour AMP

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \frac{a - a_0}{a_0} = A (1 - e^{-B't})$$

citée à maintes reprises dans la littérature.

La courbe en pointillés représente l'évolution expérimentale de a en fonction de t . On observe une certaine "oscillation" ayant pour axe de symétrie la courbe en trait plein.

Nous ne retrouvons pas les résultats de Kapshukov [169] (concernant $^{239}\text{PuO}_2$ et $^{244}\text{CmO}_2$) où un maximum et un minimum étaient observés, mais plutôt une augmentation plus ou moins régulière pendant ces 50 premiers jours d'autoirradiation (fig. 82).

Dans ce composé l'écart maximum ($\approx 0,001 \text{ \AA}$) entre les 2 courbes reste assez faible par rapport à la variation totale du paramètre ($\approx 0.013 \text{ \AA}$).

L'oscillation que nous observons ici autour de la courbe calculée ne peut se détecter qu'à condition de disposer d'un grand nombre de points expérimentaux.

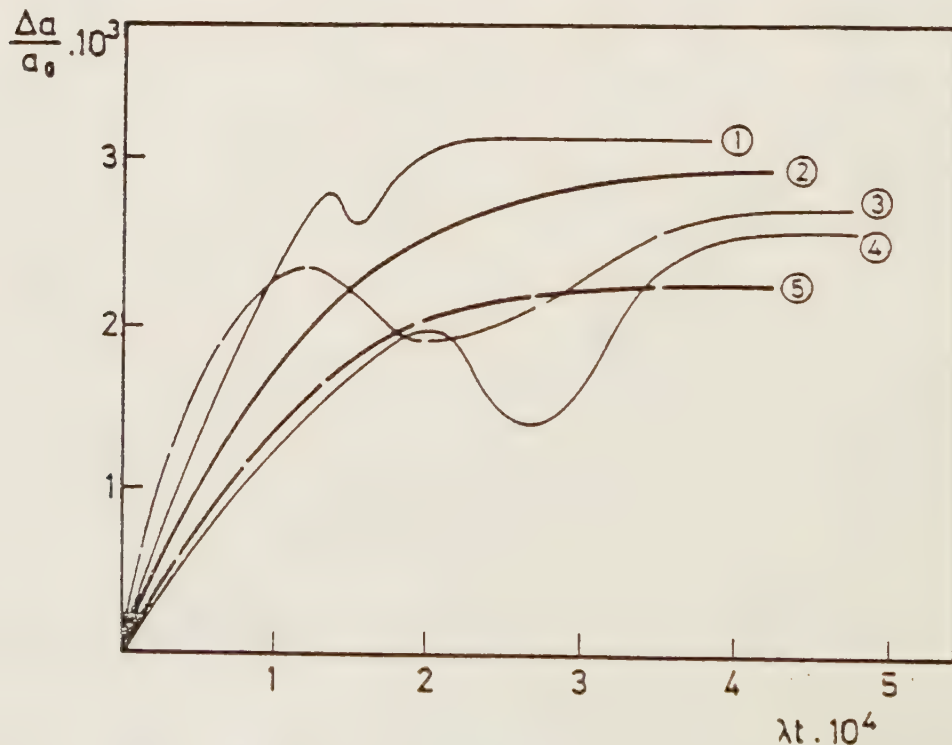


Fig. 82 : Courbes d'expansion spontanée du paramètre de maille de $^{238}\text{PuO}_2$ (1 et 4 : [169], 2 : [134] et de $^{244}\text{CmO}_2$ (3 : [169] et 5 : [134])

Le traitement de l'informatique utilisant un programme d'ajustement de paramètres selon la méthode de Marquard [185] nous conduit aux résultats suivants :

Le paramètre de maille de Am P n'ayant pas subi d'autoirradiation (a_0) vaut $5,7066 \pm 0,0006 \text{ \AA}$ et les constantes A et B' prennent les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} A &= 0,00223 \pm 0,00008 \\ \text{et } B' &= 0,06 \pm 0,04 \text{ j}^{-1} \end{aligned}$$

L'imprécision sur cette dernière constante est très importante : ceci est dû à cette "oscillation", alors que la constante A, comme a_0 d'ailleurs, est connue avec une bonne précision.

Dans la littérature nous trouvons par exemple :

	$A \cdot 10^3$	$B \cdot 10^{-4}$	$B' \cdot 10^2$	Réf.
$^{238}\text{Pu O}_2$	de 1,84 à 3,5	1,1		[134, 162, 164]
$^{239}\text{Pu}_2\text{C}_3$	de 0,86 à 1,65	2,11 à 3,12		[164, 165]
$^{241}\text{Am O}_2$	de 2,8 à 3,5	0,9 - 1,3		[164, 166, 186]
$^{241}\text{AmPd}_3$	1,7		8,5	[183]
$^{244}\text{Cm O}_2$	2,3 2,7	1,5		[134]
$^{244}\text{CmPd}_3$	5,7		1,3	[183]

avec $B = B'/\lambda$ (λ = constante radiative)

Si notre valeur de A est très satisfaisante, nous ne pouvons pas déterminer celle de B' pour la comparer à celles ci-dessus mentionnées.

Cependant en négligeant l'oscillation, on obtient les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} a_0 &= 5,7066 \text{ \AA} \\ A &= 0,00223 \\ B' &= 0,062 \text{ j}^{-1}, \text{ d'où } B = 2,4 \cdot 10^{-4} \\ a_s &= 0,7293 \text{ \AA} \quad (a_s = (1 + A) a_0) \end{aligned}$$

II.1.2 - Am As (1100°C)

Le paramètre de Am As augmente régulièrement jusqu'à atteindre au bout de 120 jours, la valeur 5,8821 Å (Tableau XLIV). Cette évolution, représentée par la courbe $a = f(t)$, est analogue en première approximation à celles observées dans les cas de AmP et AmO₂ (figures 81, 84 et 85). Cependant, comme nous ne disposons que de 7 points, nous ne pouvons obtenir que l'allure générale de cette expansion de maille.

Néanmoins nous en tirons un paramètre de maille initial a_0 de $5,875 \pm 0,001 \text{ \AA}$, et les constantes A et B' prennent respectivement les valeurs $0,0011 \pm 0,0005$ et $0,03 \pm 0,04 \text{ j}^{-1}$.

Comme dans le cas de Am P, l'incertitude sur B' est très importante et nous n'obtenons en fait qu'un ordre de grandeur ($B' \leq 0,07 \text{ j}^{-1}$)

Cm As (350°C)

Le paramètre de maille de Cm As varie de façon irrégulière, comme en témoignent les valeurs suivantes :

$a = 5,905 \text{ \AA}$	après la préparation
5,886	120 jours
5,889	150
5,890	200

Pour Cm₂ et CmO₂ Noé et Fuger n'observent une augmentation du paramètre de maille que pendant les premiers jours qui suivent la préparation, 4 jours pour CmO₂ et même 36 heures pour Cm₂O₃ [1347].

Le palier final correspondant à a_s paraît bien déterminé, aux erreurs de mesures près, ce qui n'est peut-être pas le cas de CmAs. Un nombre de points beaucoup plus important aurait été nécessaire pour préciser cette évolution.

Tableau XLIV - Variation du paramètre de maille de AmAs
en fonction du temps.

Temps (j)	Paramètre (Å)	$a \times 10^4$
1	5,8753	± 2
4	5,8763	10
5	5,8769	10
60	5,8808	10
120	5,8821	3
150	5,8815	3
180	5,8820	4
240	5,8819	4

$$a_0 = 5,875 \pm 0,001 \text{ Å}$$

$$A = 0,0011 \pm 0,0005$$

$$B' = 0,03 \pm 0,04 \text{ j}^{-1} \text{ et } B' \text{ calculé} = 0,030 \pm 5 \text{ j}^{-1}$$

$$a_s = 5,882 \pm 0,001 \text{ Å}$$

$$\Delta a/a_0 \times 10^{-3}$$

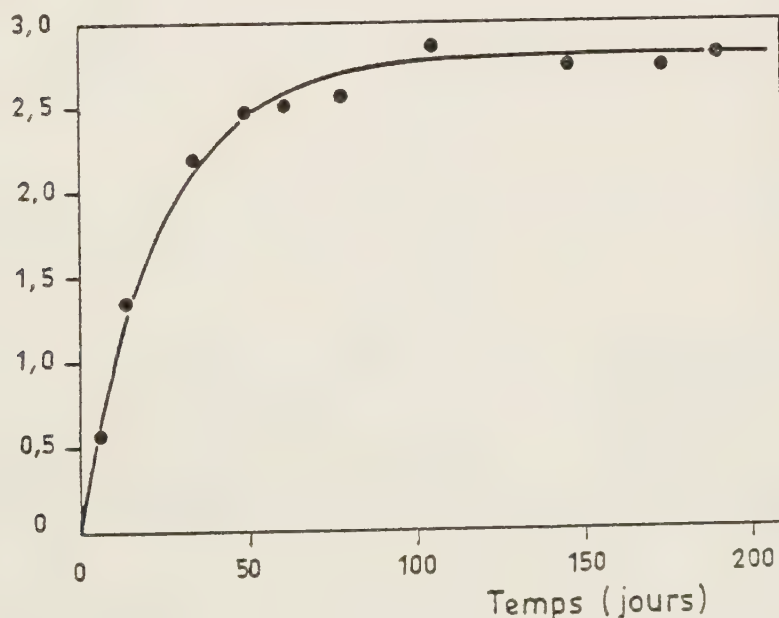


Fig. 83 : Expansion de maille de AmO₂ en fonction du temps
d'après /166/

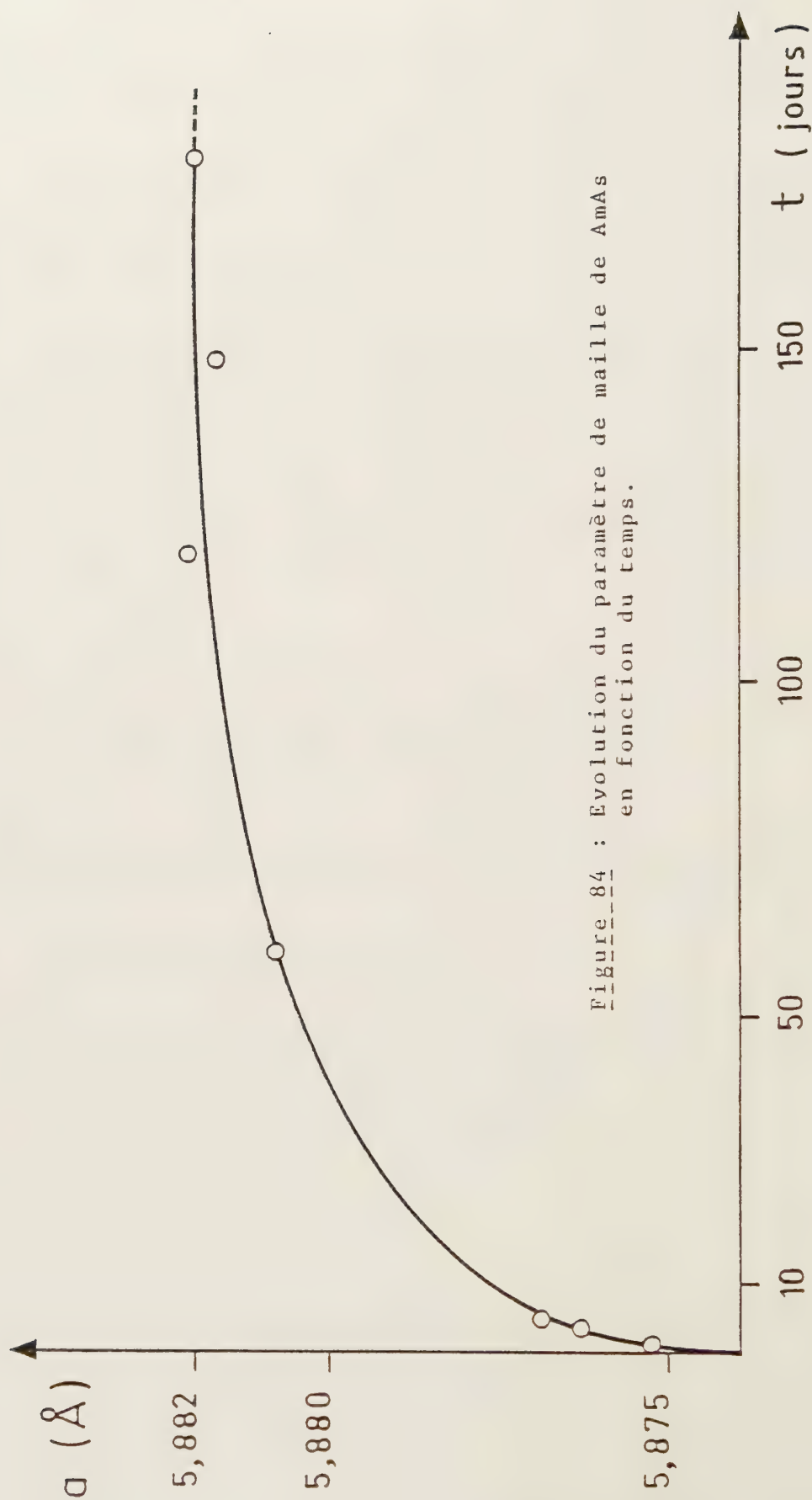


Figure 84 : Evolution du paramètre de maille de AmAs en fonction du temps.

II.1.3 - Am_Sb

Ce composé a été préparé à 800°C.

Les variations du paramètre de maille en fonction du temps sont présentées dans le tableau XLV et les figures 85 et 86.

L'allure de la courbe $\frac{\Delta a}{a_0} = f(t)$ ressemble à celle de Am P, mais l'augmentation de paramètre paraît plus rapide pendant les 10 premiers jours.

Nous obtenons :

$$\begin{aligned} a_0 &= (6,2337 \pm 0,0005) \text{ \AA} \\ A &= (0,94 \pm 0,07) \cdot 10^{-3} \\ B' &= B' \lambda = 0,08 \pm 0,06 \text{ j}^{-1} \end{aligned}$$

L'amplitude de l'oscillation autour de la courbe moyenne paraît dépasser les limites d'erreurs de la détermination du paramètre de maille, nous ne pouvons plus avoir de doute sur l'existence du second phénomène, les écarts entre les 2 courbes devenant trop importants, même si l'on prend des variations de 2 θ assez larges. Nous n'avons pas la physionomie normale d'erreurs qui devraient se distribuer de façon statistique par rapport à la courbe admise.

Celle-ci néanmoins nous conduit à de bonnes valeurs de a_0 et $a_\infty = 6,2397 \text{ \AA} (a_s)$.

Malheureusement nous n'avons pas de renseignements sur l'évolution des paramètres de maille de Am N et Am Bi en fonction du temps, et nous ne pouvons donc pas suivre systématiquement l'influence de l'anion sur les effets de l'autoirradiation.

Néanmoins, d'après nos résultats, l'expansion totale semble beaucoup plus importante lorsque l'anion est petit, et le temps

Tableau XLV - Variation du paramètre de maille de Am Sb (880°C)
en fonction du temps.

Temps (Jour)	Paramètre observé(Å)	$\Delta a \times 10^4$ (Å)	Paramètre calculé(Å)	Temps (jour)	Paramètre observé(Å)	$\Delta a \times 10^4$ (Å)	Paramètre calculé(Å)	
1	6,2336	± 5	6,2344	74	6,2392	± 4	6,2397	
2	6,2341	4	6,2347	74,25	6,2400	3	"	
3	6,2343	3	6,2350	78	6,2395	6	"	
4	6,2360	7	6,2353	79	6,2394	4	"	
7	6,2375	7	6,2361	80,25	6,2400	4	"	
8,25	6,2378	7	6,2365	81,25	6,2398	3	6,2397	
9,25	6,2370	5	6,2367	84	6,2395	4	"	
16	6,2379	6	6,2377	85	6,2401	3	"	
21	6,2382	3	6,2383	87,25	6,2401	3	"	
22	6,2370	8	6,2384	88,15	6,2392	4	"	
24	6,2378	3	6,2386	88,25	6,2403	6	6,2397	
25	6,2399	5	6,2386	91	6,2396	4	"	
30	6,2393	5	6,2389	95,15	6,2399	2	"	
31,25	6,2387	6	6,2390	96,25	6,2401	2	"	
32	6,2397	9	6,2390	97,15	6,2411	2	"	
35	6,2393	5	6,2392	100,15	6,2405	5	6,2397	
38,15	6,2396	5	6,2393	102	6,2399	3	"	
39	6,2400	5	6,2393	102,15	6,2401	3	"	
43	6,2382	4	6,2394	107,15	6,2397	5	"	
44	6,2391	4	6,2394	271	6,2394	4	6,2397	
45	6,2383	3	6,2394	272	6,2386	5	"	
46,15	6,2379	5	6,2395	273	6,2402	5	"	
49	6,2379	5	6,2395					
51	6,2397	5	6,2395					
53,20	6,2403	4	6,2396	$a_0 = 6,2337 \pm 0,0005 \text{ Å}$				6,2339
56	6,2395	3	6,2396	$A = (0,94 \pm 0,07) \cdot 10^{-3}$				$0,93 \cdot 10^{-3}$
57	6,2402	4	6,2396	$B' = 0,08 \pm 0,06 \text{ j}^{-1}$				$0,067 \text{ j}^{-1}$
58,25	6,2398	4	6,2396	$a_s = 6,2397 \pm 0,0006 \text{ Å}$				6,2397
63	6,2396	5	6,2397					
65	6,2389	5	6,2397					
65,25	6,2386	3	6,2397					
70	6,2407	7	"					
70,25	6,2410	5	"					
71,15	6,2397	3	"					
72	6,2396	3	"					

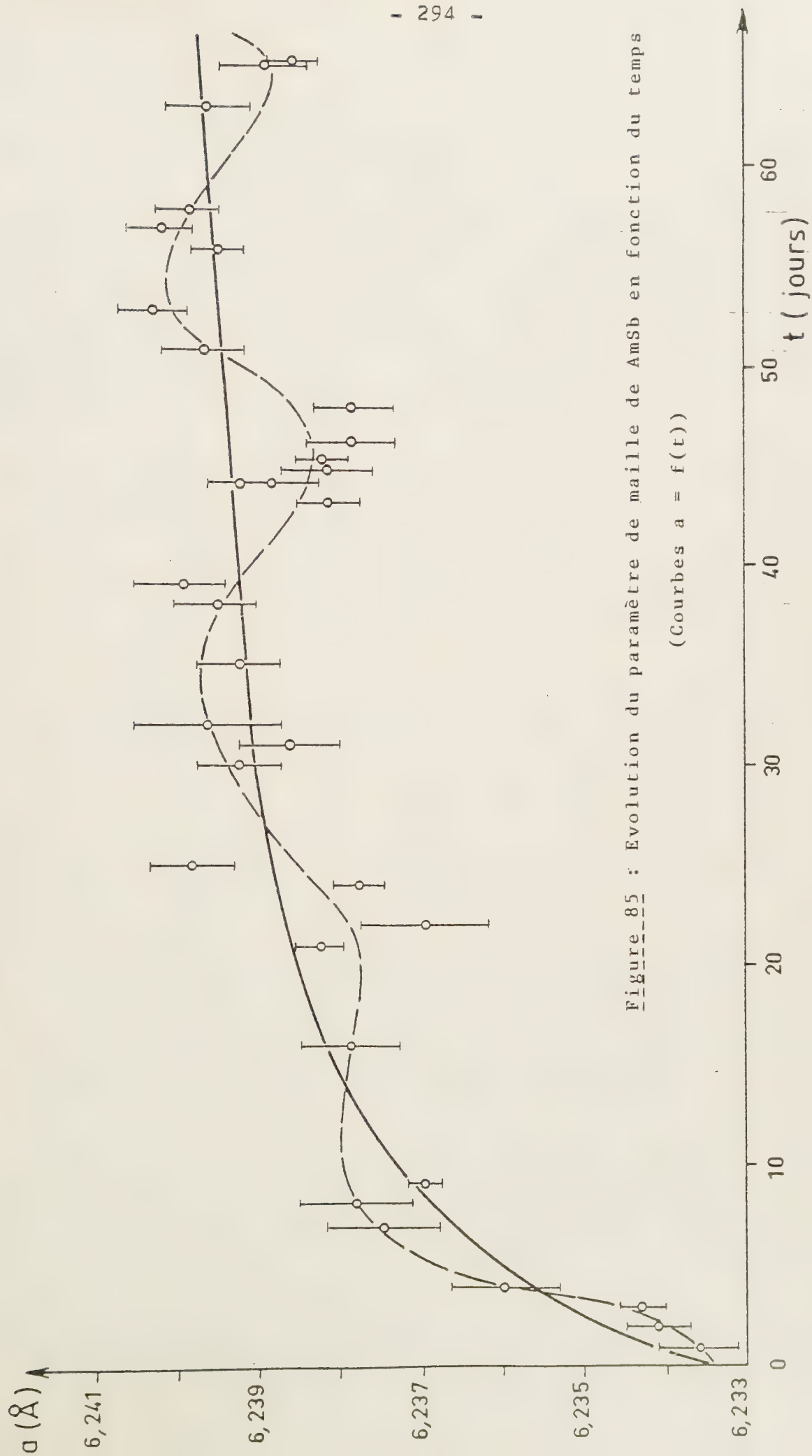


Figure 85 : Evolution du paramètre de maille de AmSb en fonction du temps
(Courbes $a = f(t)$)

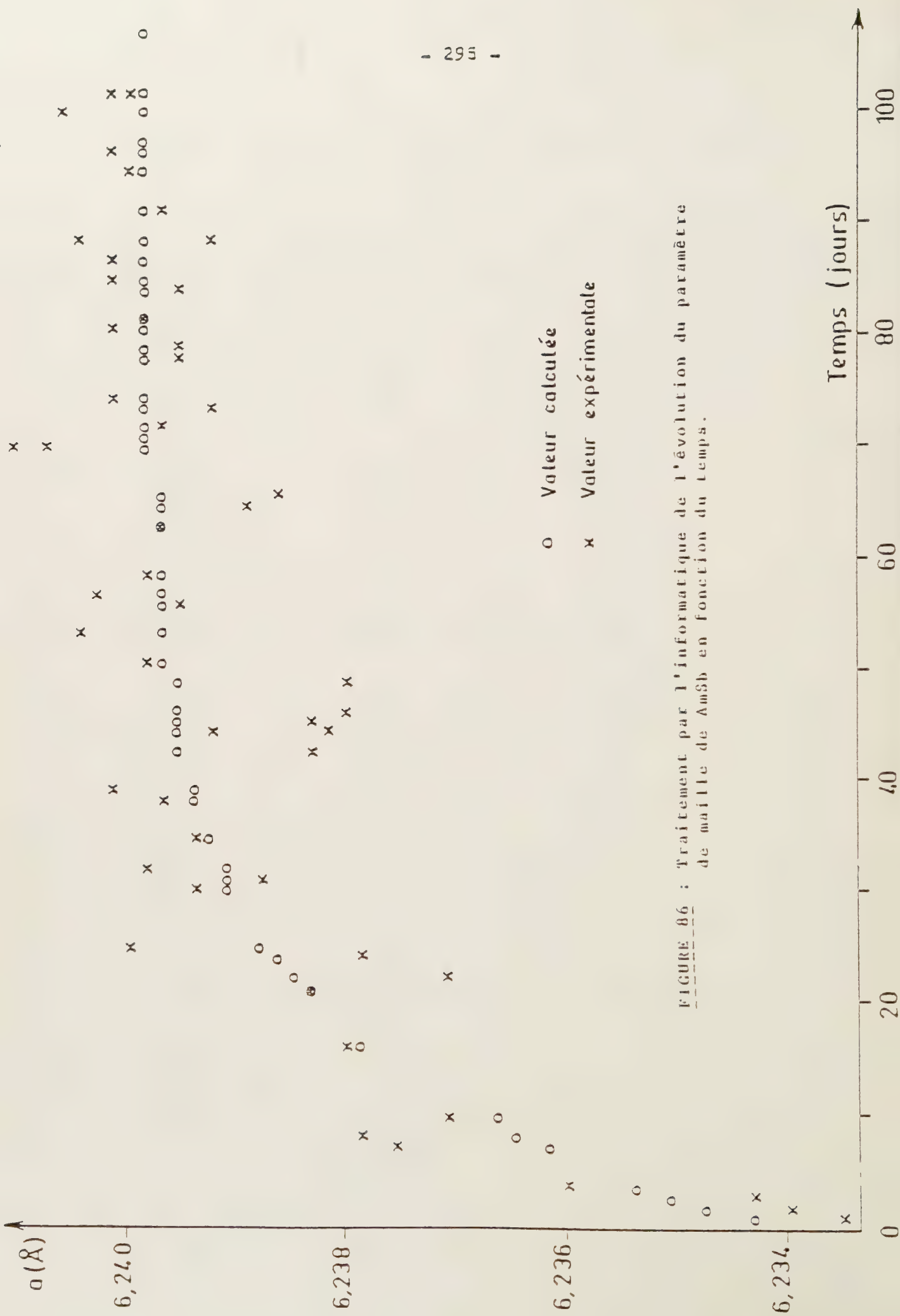


FIGURE 86 : Traitement par l'informatique de l'évolution du paramètre de maille de AmSb en fonction du temps.

limite au delà duquel a ne varie plus est plus vite atteint lorsque l'anion est gros. Il est certain que les dilatations de maille sont liées à la période de l'élément radioactif, donc à la formation d'hélium plus ou moins prisonnier dans la maille; elles dépendent également du nombre et de la nature des défauts de départ ou créés, avec les phénomènes de cicatrization (ou autocicatrisation). Surtout les défauts créés sont liés à l'énergie des α émis, mais également à l'énergie réticulaire qui dépend en très grande partie des anions (collisions secondaires).

L'étude de Chikalla et Eyring [166] sur $^{241}\text{Am O}_2$ conduit aux résultats suivants :

$$\frac{\Delta a}{a_0} \text{ varie de } 0 \text{ à } 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ environ}$$

$$\text{soit } \Delta a_{\text{maximum}} = a_0 \times 2,75 \cdot 10^{-3}$$

$$0,015 \text{ \AA}$$

Les différentes valeurs correspondantes des monopictures obtenus sont :

(Am O ₂	$\Delta a = 0,015 \text{ \AA}$ et	$\frac{\Delta a}{a_0} = 2,8 \cdot 10^{-3}$)
Am P	0,012	2,3
Am A _s	0,007	1,2
Am S _b	0,006	1,0

Cependant la structure fluorine de AmO₂ est nettement différente de la structure NaCl des monopictures et il s'avère difficile de comparer ces différents Δa ; néanmoins il semble que notre hypothèse concernant la diminution de Δa avec l'accroissement de la taille de l'anion puisse être retenue.

L'allure des courbes Am Sb, Am As, Am P et Am O₂ semble indiquer que les écarts entre la courbe réelle d'expansion de la maille et celle que l'on obtient à partir de l'expression :

$$\frac{\Delta a}{a_0} = A (1 - e^{-B\lambda t})$$

sont de plus en plus importants lorsque l'anion est gros.

Pour connaître de façon précise la valeur exacte de a_0 il faut tracer la courbe $a = f(t)$; mais pour ce faire il faut que le composé n'ait pas subi de dégâts radioactifs avant la fin du dernier chauffage. Pour éviter toute confusion il suffit de cicatrifier totalement le réseau, c'est à dire chauffer le composé à une certaine température pendant un certain temps. Le problème revient à déterminer ces nouveaux facteurs. Un chauffage pendant quelques minutes à une température égale ou supérieure à 1000°C semble satisfaisant.

Dans notre cas nous n'avons pas de problème important concernant la stoechiométrie de nos produits, contrairement aux oxydes et aux carbures par exemple, même sous vide dynamique secondaire [1347], c'est à dire qu'il est probable que la variation maximum de a sous vide sera la même que celle observée sous gaz inerte (argon par exemple).

Donc nous avons fait quelques essais de cicatrification du réseau cristallin en chauffant le composé Am Sb et en observant l'évolution de son paramètre de maille.

Dans un premier temps nous avons chauffé le capillaire de pyrex contenant la poudre AmSb (vieille de 273 jours) à 500°C pendant 5 à 10 minutes, le capillaire étant introduit dans le four chaud.

Le diffractogramme de rayons X est effectué environ 1/2 heure après le traitement thermique. Le temps de pose est d'environ 3 heures et nous obtenons :

$$a = 6,2365 \text{ \AA} \pm 0,0004 \text{ \AA}$$

valeur du paramètre de maille qui se situe à peu près au milieu du Δa maxi. observé auparavant.

Ce même capillaire a été à nouveau réchauffé à la même température pendant environ 12 heures. Le diffractogramme R X effectué juste après la fin de ce chauffage nous conduit à :

$$a = 6,2327 \pm 0,0004 \text{ \AA}$$

valeur inférieure à celle obtenue pour $a_t = 1$ jour, ce qui est normal puisque nous avons 1 jour d'écart environ.

Ensuite nous avons suivi à nouveau l'évolution de a en fonction de t :

$$\begin{aligned} a_t = 1 \text{ j} &= 6,2336 \pm 0,0004 \text{ \AA} \\ a_t = 4 &= 6,2361 \pm 4 \text{ \AA} \\ a_t = 4,25 &= 6,2363 \pm 8 \text{ \AA} \\ a_t = 5,25 &= 6,2366 \pm 10 \text{ \AA} \\ a_t = 7,25 &= 6,2378 \pm 9 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Et nous retrouvons avec un assez bon accord les résultats préalablement obtenus.

En conclusion nous pouvons dire que ce chauffage ($500^\circ\text{C} - 12 \text{ H}$) a totalement cicatrisé le réseau cristallin de AmSb , mais qu'à cette assez basse température les premières minutes de chauffage ne suffisent pas pour obtenir une cicatrisation totale.

Il est difficile de comparer nos résultats à ceux de la littérature car ceux-ci divergent beaucoup les uns des autres :

Noé $\overline{1347}$ a effectué des recuits isothermes de $^{238}\text{PuO}_2$ à différentes températures ($300, 500$ et 700°C) et obtenu une réduction de 3, 40 et 76 % de la variation totale. Un palier de cicatrisation est obtenu dans tous les cas en moins d'une heure, et de plus, les $2/3$ environ de cette cicatrisation se produit pendant la première minute de recuit.

Turcotte et Chikalla admettent que la cicatrisation pendant la première minute du chauffage est d'ordre zéro et qu'il faut un recuit de 10^4 minutes pour atteindre l'équilibre de cicatrisation (soit environ 7 jours).

Dans le cas de AmSb un très court chauffage influence de façon importante la valeur du paramètre de maille, comme le suggère Noé pour $^{238}\text{PuO}_2$ $\overline{1347}$ mais un chauffage de 12 heures à 500°C suffit pour atteindre le palier de cicatrisation totale.

Comme l'expansion de la maille est vraisemblablement due à la création de plusieurs types de défauts, la cicatrisation peut varier énormément d'un composé à un autre. Cependant le composé Am_4Sb_3 que nous avons obtenu présente une évolution de paramètre de maille en fonction du temps semblable à celle de l'impureté Am Sb qui lui est associée. Nous observons un comportement analogue pour le couple $\text{Pu Sb} - \text{Pu}_4\text{Sb}_3$.

II.2 - Pnictures de plutonium 239.

Le tableau XLVI résume les résultats obtenus :

Tableau XLVI

Composé	Paramètre (Å)	$a_s - a_j$ (Å)	$\frac{\Delta a}{a_1} \cdot 10^3$
Pu P (500°C)	$a_{1j} = 5,6624 \pm 0,0001$	0,0042	0,7
	$a_s = 5,6666 \pm 2$		
Pu As (900°C)	$a_{1j} = 5,8555 \pm 0,0003$	0,0053	0,9
	$a_s = 5,8608 \pm 3$		
Pu_4Sb_3 (1100°C)	$a_{1j} = 9,2370 \pm 0,0005$	0,0021	0,3
	$a_s = 9,2391 \pm 5$		

L'échantillon de Pu As a été obtenu par décomposition de PuAs_2 à 900°C, tandis que celui de Pu_4Sb_3 a été préparé directement à partir des éléments (faible impureté PuSb).

Au contraire PuP provient des essais de préparation de " Pu P_2 " par chauffage du mélange ($\text{Pu P} + \text{P excès}$) à 500°C. Donc le paramètre a_{1j} ne représente dans ce cas que le paramètre correspondant au palier de cicatrisation obtenu à 500°C et ainsi nous risquons de ne pas donner le paramètre a_{1j} exact si la cicatrisation n'est pas totale.

Des essais de cicatrisation effectués sur cet échantillon conduisent aux résultats présentés dans le tableau XLVII.

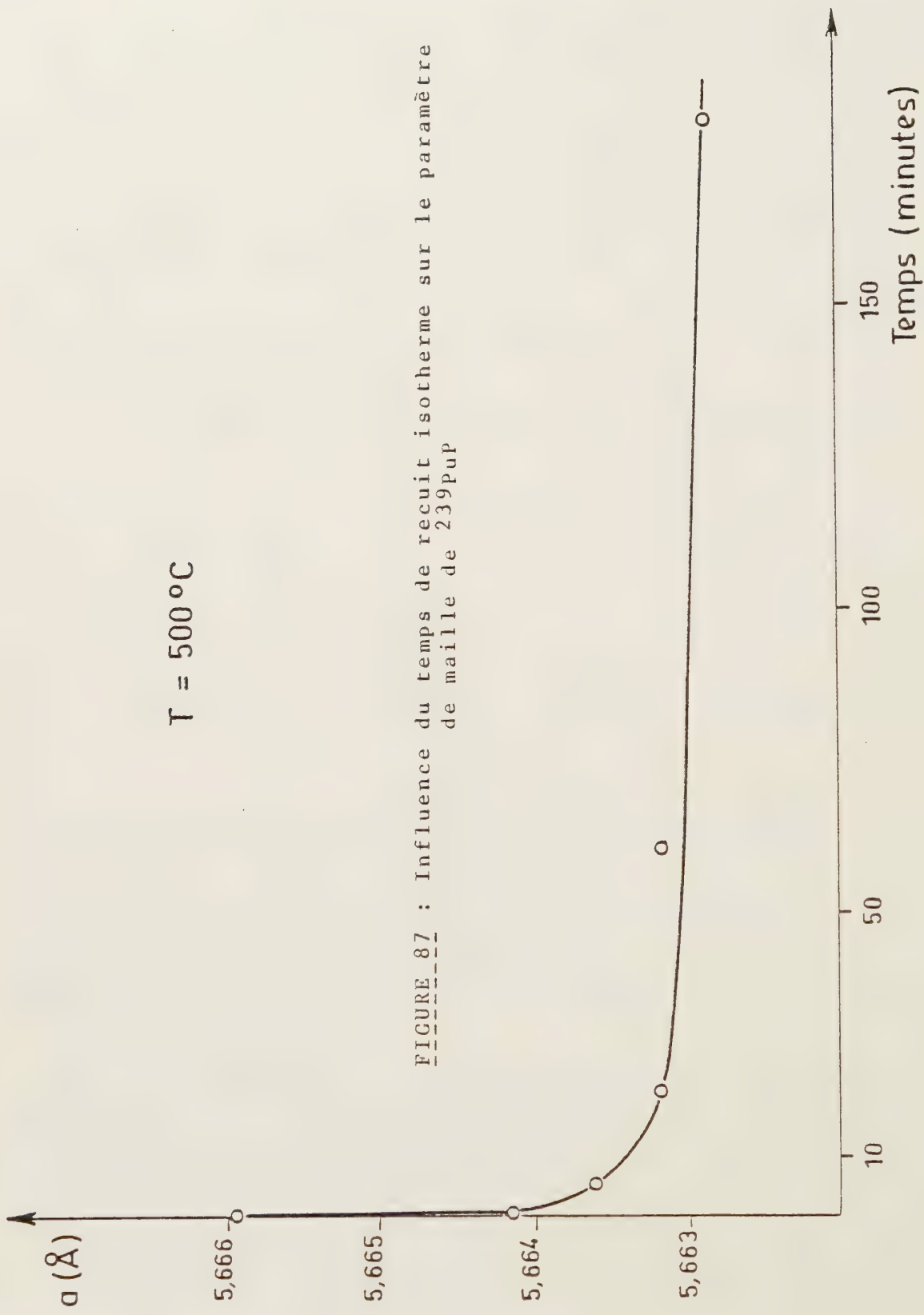
Tableau XLVII

Temps de Recuit à 500°C	Temps (j)	Paramètres (Å)	$\Delta a \cdot 10^4$
	1	5,6624	± 1
	20	5,6628	2
	160	5,6667	2
	164	5,6665	1
	165	5,6660	2
0,5		5,6642	1
5		5,6636	1
20		5,6632	1
60		5,6632	2
180		5,6629	1
960		5,6628	2
2880		5,6628	1
	0,1	5,6630	1
	3	5,6628	1
	3,15	5,6630	3
	4	5,6629	5
	4	5,6629	1
	4,15	5,6632	1
	24	5,6633	1

La figure 87 illustre la variation du paramètre de maille de Pu P en fonction du temps de recuits isotherme. La plus grande partie de la cicatrisation s'effectue dans les premières minutes de chauffage, cependant il semblerait que le palier de cicatrisation à 500°C ne soit atteint qu'après un temps très long, ce qui montre que nos valeurs a_s ne sont qu'approximatives (erronées par défaut).

$T = 500^{\circ}\text{C}$

FIGURE 87 : Influence du temps de recuit isotherme sur le paramètre
de maille de ^{239}PuP



Pour Am Sb le palier à 500°C pour un chauffage de 12 heures correspondait à un palier de cicatrisation totale, mais ^{241}Am possède une radioactivité très supérieure à celle de ^{239}Pu et l'anion Sb est beaucoup plus volumineux que P. Ceci peut également expliquer l'accroissement très lent du paramètre de maille de Pu P en fonction du temps, et de plus le réseau ne doit pas être entièrement cicatrisé d'après les valeurs de $a_s - a_{1j}$ et peut-être pas encore expansé au maximum 7 mois après le dernier recuit. Rand observe encore une augmentation du paramètre de maille de Pu_2C_3 et PuO_2 au delà de 400 jours. [1627]

Nous avons donc suivi l'expansion du paramètre de maille des composés AmP, AmAs, AmSb, Am_4Sb_3 , PuAs, PuP et Pu_4Sb_3 .

La loi de variation suivie est de la forme :

$$\frac{\Delta a}{a} = A (1 - e^{-B't}) \quad \text{ou} \quad A (A - e^{-B\lambda t})$$

Cette expansion est d'autant plus faible mais croît d'autant plus rapidement que l'anion est volumineux. Nous avons observé une certaine "oscillation" (amortie ou non, ayant pour axe de symétrie la courbe $\frac{\Delta a}{a_0} = f(t)$). Elle présente une amplitude d'autant plus grande que l'anion est gros, pour un métal radioactif donné (Am).

La cicatrisation du réseau cristallin par chauffage est très rapide surtout pendant les premières minutes de recuit. Celle-ci semble être liée également au ligand et l'obtention d'une cicatrisation totale se fait pour une température minimum d'autant plus élevée que l'anion est petit.

III - DISCUSSION

L'expansion du paramètre de maille des monopnictures obéit bien à la loi proposée généralement dans la littérature.

Cette expansion est principalement liée aux dégâts radioactifs et à leur migration dans le réseau cristallin. À partir des courbes $\frac{\Delta a}{a_0} = f(\lambda t)$ on devrait pouvoir éliminer quelques facteurs tels que la constante radioactive, le nombre de défauts créés ... et mettre en relief plutôt la nature des défauts, leurs agglomérations et la cicatrisation éventuelle du réseau due à l'annihilation de certains défauts. Ce dernier phénomène peut expliquer le retard pris par l'expansion de volume des composés fortement irradiés par rapport aux autres pour une structure et un anion donnés. (fig. 88).

Une autre recherche consiste à mettre en évidence le rôle joué par le ligand. Celui-ci bousculé surtout par les noyaux de recul ne peut résister compte tenu des différences d'énergie trop importantes (E_r et E_d). L'énergie E_r cédée au réseau par chocs est fonction du carré de la vitesse du noyau de recul et vaut :

$$E_r = \frac{m}{M} E_o^\alpha \quad (\text{conservation de la quantité de mouvement})$$

où E_o est l'énergie de la particule α
et m et M les masses respectives de la particule et du noyau de recul.

Mais la probabilité des collisions des noyaux de recul avec les atomes de la maille devient plus élevée à mesure que leur vitesse décroît. Lorsque ces noyaux de recul arrivent en fin de parcours, leur vitesse est très faible et il se produit des dégâts considérables par chocs directs et secondaires (cascades de collisions). Cependant les derniers atomes déplacés absorbent une énergie voisine de E_d , et à ce moment l'énergie E_d , c'est à dire le ligand et la nature de ses liaisons, peut jouer un rôle

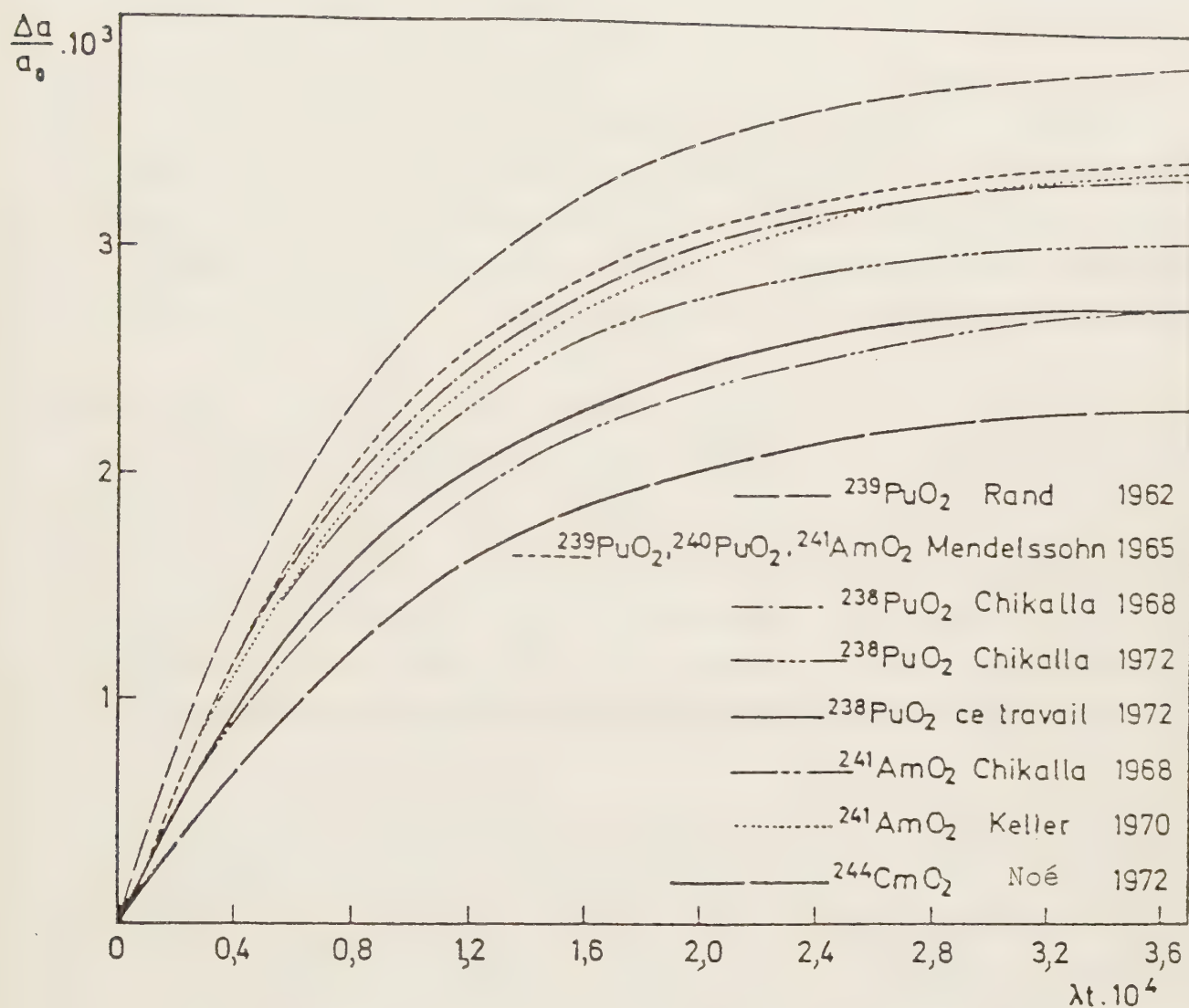


Figure 88 : Expansions spontanées du paramètre cristallin des dioxides d'actinides, interprétées sur la base de courbes exponentielles (d'après Noé /134/).

considérable, ainsi que lors des déplacements provoqués par les particules α .

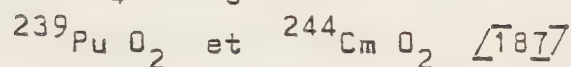
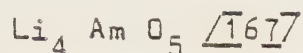
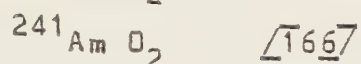
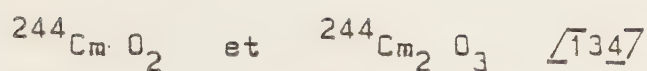
Plus la masse atomique du ligand est grande, plus la probabilité de choc l'est également, et plus l'on aura de pics de déplacement et d'autant moins de simples déplacements, ces derniers contribuant beaucoup plus que les précédents à l'expansion observée. Ainsi cela expliquerait pourquoi la courbe de AmSb paraît croître plus rapidement que celle de AmP.

De plus si la probabilité de chocs est élevée pour une énergie de la particule et de l'atome incident donnée, il y aura beaucoup de déplacements et de dégâts importants (par leur nombre et surtout leur volume). Simultanément, à partir d'une certaine dose d'irradiation effective, on arrivera à une saturation, car plus il y a de défauts, et surtout de gros défauts, plus le phénomène d'autocicatrisation peut jouer, et ainsi la limite sera plus vite atteinte, d'où une expansion moindre pour les ligands lourds, volumineux.

Les résultats de la littérature sont surtout centrés sur les oxydes, carbures et autres ligands légers, ce qui conduit à des courbes offrant une amplitude ($a_s - a_0$) maximum, mais atteinte lentement, et décroissante en fonction de (λt) comme le préconisait Noé [134].

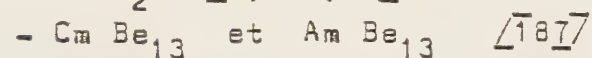
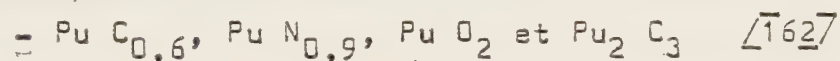
De plus les composés ioniques ne présentent presque jamais l'état métamicté attribué surtout à la présence de défauts ou dégâts volumineux, et la forte expansion de maille croît lentement et assez régulièrement. Au contraire dans les pnictures d'actinides on observe une oscillation d'autant plus importante, visible, que l'anion est gros. Lorsque celui-ci figure parmi les éléments légers l'oscillation deviant faible et peut passer inaperçue car l'expansion croît rapidement.

En examinant les courbes $a = f(t)$ ou les courbes $\frac{\Delta a}{a_0} = f(t)$ présentées dans la littérature, nous retrouvons l'existence d'une telle oscillation dans certains cas, par exemple :



concrétisant nos observations.

Par contre d'autres cas de telles oscillations ne s'observent par, par exemple :



Remarquons que dans tous ces cas nous sommes en présence de ligands ou anions légers auxquels correspondrait une oscillation minimum.

De plus les résultats concernant $^{244}\text{Cm} \text{ O}_2$, $^{239}\text{Pu} \text{ O}_2$ et $^{241}\text{Am} \text{ O}_2$ sont contradictoires; ils doivent dépendre de la chimie du composé.

Enfin, en général les courbes représentées ne contiennent qu'assez peu de points expérimentaux souvent trop espacés.

Il serait intéressant de vérifier l'existence des oscillations par des mesures directes d'allongement à basse température sur des composés contenant de gros anions afin d'obtenir des expansions du réseau importantes et de voir si le rapport de la variation de volume sur l'amplitude de l'oscillation se conserve.

En outre les mesures directes (dilatométrie par exemple) présenteraient l'avantage de ne pas créer de défauts supplémentaires, contrairement aux rayons X.

En effet, lors de l'étude de Am P, lorsque deux diffractogrammes de rayons X sont effectués le même jour, le deuxième paramètre se trouve systématiquement nettement supérieur au premier. Mais l'écart n'est pas rigoureusement constant.

C O N C L U S I O N

Les résultats que nous avons obtenus sur l'évolution des paramètres de maille des pnictures de transuraniens en fonction du temps laissent penser que les mécanismes d'expansion sont plus complexes que ceux qui se résument par la loi :

$$\frac{\Delta a}{a_0} = A (1 - e^{-B \lambda t})$$

Cette expression ne paraît bien adaptée qu'aux petits anions (oxygène, carbone) et convient d'autant moins bien que l'on passe du phosphore à l'antimoine.

Nous avons rassemblé dans le tableau XLVIII les variations relatives et absolues des paramètres de maille des pnictures d'américium et de plutonium étudiés.

Tableau XLVIII

Composés	$a \cdot 10^3 \text{ \AA}$	$\frac{\Delta a}{a_0} \cdot 10^3$
$^{241}\text{Am P}$	12	2,3
Am As	7	1,2
Am Sb	6	1,0
$^{239}\text{Pu P}$	> 4	> 0,7
Pu As	5	0,9
$\text{Pu}_4 \text{ Sb}_3$	2	0,3

Pour un ligand donné l'expansion du paramètre de maille est d'autant plus importante et rapide que l'élément actinide présente une forte radioactivité.

Pour un métal donné elle est d'autant plus faible, mais plus rapide, que l'anion est plus lourd (la probabilité de collisions entre les noyaux de recul et les atomes de la maille est proportionnelle aux nombres atomiques des atomes entrant en jeu). Elle s'accompagne d'une oscillation présentant une amplitude relativement importante pour les gros anions.

Enfin de brefs essais de cicatrization du réseau cristallin révèlent que celle-ci s'opère de façon très rapide lors des premières minutes de recuit, mais que le palier de cicatrization totale peut nécessiter une température assez élevée (supérieure à 700°C pour $^{238}\text{PuO}_2$) pour les anions légers. La connaissance de ce palier nous permet d'obtenir le paramètre de maille non endommagé.

Cependant, bien que cette variation de paramètre de maille soit détectable, elle est beaucoup trop faible pour expliquer l'allure des courbes de variation du paramètre de maille de mononitrides en fonction du numéro atomique.

Il en est de même en ce qui concerne les propriétés physiques; néanmoins certaines d'entre elles, telle que la conductivité, sont très sensibles au nombre de défauts et à leur migration et peuvent ainsi être profondément modifiées.

DIFFRACTOGRAMMES

DE RAYONS X

h k l	2 θ obs	2 θ cal	d obs	I obs
002	21,86	21,86	4,048	f
011	25,63	25,64	3,475	F
003)	33,19	33,20	2,699	M
110 (		33,03		
111)	34,88	34,91	2,573	MF
112	40,11	40,08	2,248	M
103	40,89	40,96	2,207	F
004	44,94	44,88	2,017	ff
113)	47,63	47,66	1,909	M
200 (		47,54		
014)	51,19	51,19	1,730	M
202	52,93	53,01	1,673	f
211	54,90	54,91	1,785	f

Tableau XXVII a

Np P S (760°C)

$$a = 3,807_5 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$c = 8,037 \pm 0,013$$

b = Np P Se (760°C)

h k l	2 θ obs	2 θ cal	I obs
002	21,29	21,25	f
101	24,99	25,01	M
003)	22,16	32,15	F
110 (		32,14	
111	33,94	33,93	f
112	38,88	38,26	MF
103	39,65	39,63	MF
004	43,31	43,31	ff
113 (	46,08	46,07	MF
200)		46,07	
022	51,26	51,25	f
211	53,05	53,10	MF
203	57,26	57,25	f
105	60,09	60,11	ff
213	62,34	62,32	MF

$$a = 3,945 \pm 0,003 \text{ Å}$$

$$c = 8,365 \pm 0,006$$

c : Np P Te (560°C)

h k l	2 θ obs	2 θ cal	I obs
101	23,23	23,19	MF
003)	29,69	29,70	M
110 (		29,76	
111)	31,40	31,39	M
112	36,04	35,90	F
103	36,57	36,57	F
113)	42,41	42,47	MF
200 (		42,52	
022)	47,28	47,23	MF
211	48,85	48,92	MF
122	52,25	52,14	f
203	52,89	52,65	MF
213	57,46	57,23	MF
006)	61,45	61,47	MF
220 (		61,62	
222)	65,33	65,32	ff
116)		69,70	
223 (	69,69	69,80	M
310 (		69,84	
311	70,77	70,72	M
312	73,26	73,33	MF
303	73,89	73,74	MF

$$a = 4,265 \pm 0,007 \text{ \AA}$$

$$c = 9,067 \pm 0,020 \text{ \AA}$$

d : Np As S (600°C)

h k l	2 θ obs	2 θ cal	I obs
002	21,35	21,33	f
101	25,33	25,33	F
003	32,16	38,21	ff
110	32,70	32,64	f
111	34,42	34,41	Mf
112	39,28	39,31	MF
013	39,90	39,90	M
004	43,41	43,40	ff
020-113	46,75	46,81	M
014	49,58	49,63	Mf
211	53,96	53,96	M-
023	57,89	57,95	Mf
213	63,12	63,14	Mf
115-024	65,56	65,47	Mf
220	68,39	68,35	f
214	70,57	70,58	f
106	72,12	72,17	Mf
301	74,17	74,15	ff
223-310	77,68	77,56	f
312-303	81,86	81,78	M
216	90,46	90,51	f
027	98,54	98,75	ff
323	100,14	100,29	f
135	102,36	102,43	Mf
218	119,16	119,14	M
404	122,32	122,32	ff
420-333	125,08	125,22	f
326-422	129,74	129,75	M
423	136,92	136,91	f
335-424	147,82	147,75	M

$$a = 3,883 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

$$c = 8,344 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

e : Np As Se (600°C)

h k l	2 θ obs	2 θ cal	I obs	d obs
002	20,66	20,66	f	4,299
101	24,57	24,66	F	3,625
003	31,22	31,22	f	2,865
110	31,94	31,82	M	2,802
111	33,43	33,53	Mf	2,679
112	32,18	38,26	F-MF	2,357
103	38,78	38,75	M	2,322
004	42,07	42,07	ff	2,147
200	45,66	45,64	M	1,9868
021	46,92	46,92	f	1,9364
014	48,29	48,16	f	1,8842
202	50,54	50,61	f	1,8059
211	52,65	52,57	M	1,7387
203	56,31	56,36	f	1,6340
105	58,54	58,54	f	1,5767
213	61,35	61,40	MF	1,5113
204)	63,68	63,82	f	1,4613
115 (	63,68	63,47		
006	65,10	65,18	Mf	1,4328
016	69,78	69,85	ff	1,3477
301	72,12	72,15	ff	1,3106
205	72,76	72,78	ff	1,2994
116	74,36	74,38	f	1,2756
223	75,47	75,36	f	1,2595
131	76,54	76,63	f	1,2446
215	77,23	77,25	f	1,2351
312	79,57	79,47	M	1,2048
007	78,03	77,87	ff	1,2247
304	86,18	86,30	f	1,1284
126	87,64	87,52	Mf	1,1134
321	89,70	89,70	f	1,0931
028)	109,50	109,47	f	0,94398
136 (	109,50	109,48		
109	112,24	112,43	f	92855
332	114,86	114,83	M	91475
307	118,00	117,90	f	89935
333	120,24	120,04	Mf	88907
326	124,10	124,03	Mf	87268
334	127,86	127,85	Mf	85821
219	133,07	133,07	Mf	84061
1.1.10)	139,86	139,85	Mf	82073
244 (	139,86	139,77		
416	149,28	149,43	Mf	0,79945

$$\begin{array}{rcl}
 a & = & 3,972 \pm 0,001 \text{ \AA} \\
 c & = & 8,584 \pm 0,002 \text{ \AA}
 \end{array}$$

h k l	2 θ obs	2 θ cal	I obs
002	19,82	19,87	f
101	23,31	23,34	Mf
102	29,14	29,10	ff
003)	29,98	29,94	M
110 (		29,97	
111	31,63	31,62	M
112	36,16	36,17	F
103	36,84	36,87	F
004	40,25	40,25	ff
200)	42,86	42,84	MF
113 (		42,82	
202	47,64	47,61	f
211	49,38	49,31	Mf
122	52,57	52,57	ff
203	53,11	53,10	f
105	55,62	55,67	M
213	57,75	57,72	MF
115)	60,23	60,16	f
204 (		60,18	
006)	62,16	62,08	Mf
220 (		62,14	
016	66,13	66,30	f
116)		70,40	
130 (	70,44	70,46	M
223)		70,44	
311	71,47	71,37	f
315	72,65	72,65	M
312)	74,23	74,00	MF
303 (		74,43	
216	82,11	82,17	f
009)		101,21	
316 (	101,22	101,28	f
043)		101,32	
330 (		101,33	
331)	102,06	102,19	f
028 (		102,10	
235	103,44	103,46	f
019)	105,26	105,11	Mf
143 (		105,22	
119)		109,09	
240 (	109,22	109,22	Mf
333)		109,20	
236	113,06	113,24	f
0.0.10)	118,26	118,29	f
228 (		118,35	
145	120,04	119,87	f
1.1.10)	127,38	127,34	Mj
138 (		127,41	
510)	136,80	136,65	
336 (		136,57	

$$\left. \begin{array}{l} a = 4,230 \pm 0,001 \\ c = 8,982 \pm 0,002 \end{array} \right\} \text{Å}$$

g : Np Sb Se (760°C)

h k l	2 θ obs	2 θ cal	I obs
101	23,59	23,52	M
003 }	30,16	30,17	M
110)		30,26	
111	32,01	31,93	F
112	36,59	36,54	F
103	37,19	37,23	Mf
200)	43,38	43,35	M
113 {		43,29	
014	46,10	46,33	f
022	48,40	48,18	f
211	49,96	49,93	f
212	52,98	53,24	f
203	53,75	53,75	Mf
213	58,47	58,47	Mf
204 }	60,81	60,95	Mf
115)			
006 }	63,03	62,82	Mf
220)		63,01	
016	66,99	67,15	M
116)		71,34	
130 {	71,40	71,34	Mf
223 (		71,51	
311	72,41	72,42	f

$$a = 4,170 \pm 0,006 \text{) } \overset{o}{\underset{\text{\AA}}{A}}$$

$$c = 8,869 \pm 0,017 \text{) }$$

i : Np Bi Te (760°C)

h k l	2 θ obs	2 θ cal	I obs
101	22,41	22,43	f
110	28,75	28,71	f
003	29,02	29,07	f
111	30,33	30,33	Mf
112	34,77	34,78	F
103	35,62	35,62	Mf
200	40,95	41,00	M
014	44,36	44,32	f
211	47,12	47,18	f
203	50,95	50,99	M
105	53,94	53,83	Mf
213	55,34	55,36	M
115)	57,94	58,05	Mf
204 {		57,85	
220	59,22	59,31	Mf
214	61,97	61,89	f
016	64,04	64,07	Mf
130)	67,33	67,15	Mf
223 {		67,34	
215	69,71	69,75	f
312	70,47	70,56	M
216	78,83	78,86	Mf

$$\begin{array}{lcl}
 a & = & 4,413 \pm 0,005 \\
 c & = & 9,249 \pm 0,011
 \end{array}
 \begin{array}{l}
) \\
 (\\
)
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 o \\
 A
 \end{array}$$

j : Pu P Se (580°C)

h k l	2 θ obs	2 θ cal	I obs
002	21,11	21,16	Mf
101	24,32	24,37	MF
110	31,13	31,17	M
003	32,04	31,94	f
111	32,94	32,98	M
112	37,90	37,95	F
103	38,97	39,05	MF
200	44,60	44,63	M
014	48,87	48,77	ff
202	49,98	49,87	f
211	51,43	51,48	M
203	55,90	55,90	f
105	59,57	59,46	f
213	60,62	60,75	MF
204	63,65	63,69	f
220	64,90	64,93	f
222	69,00	69,11	f
301	70,51	70,43	f
016	71,35	71,11	f
125	77,20	77,27	M
213	77,90	77,71	Mf
223	74,07	74,17	Mf
216	87,96	88,06	f

$$\begin{aligned}
 a &= 4,064 \pm 0,005 \\
 c &= 8,419 \pm 0,010
 \end{aligned}
 \begin{pmatrix} a \\ A \end{pmatrix}$$

k : Pu P Te

h k l	2 θ obs	2 θ cal	2 θ obs	2 θ cal	I obs
101	22,98	23,04	23,09	23,14	M
110)	29,50	29,57	29,67	29,68	MF
003 {		29,57		29,68	
111	31,17	31,20	31,27	31,32	M
112	35,78	35,69	35,91	35,82	TF
103	36,60	36,40	36,79	36,53	TF
113)	42,14	42,25	42,34	42,40	F
200 {		42,25		42,40	
211	48,53	48,61	48,77	48,79	Mf
203	52,56	52,35	52,67	52,53	Mf
213	57,08	56,90	57,26	57,10	F
006)	61,13	61,22	61,40	61,43	Mf
220 {		61,21		61,43	
031	66,42	66,26	66,49	66,49	ff
116)		69,38		69,62	
130 {	69,38	69,37	69,56	69,62	Mf
223 {		69,37		69,62	
311	70,21	70,25	70,46	70,50	Mf
312	72,74	72,85	73,18	73,11	Mf

580°C : $a = 4,289 \pm 0,007$)_a
 (Å
 $c = 9,098 \pm 0,020$

760°C : $a = 4,277 \pm 0,006$)_a
 (Å
 $c = 9,073 \pm 0,016$

1 : Pu As S (750°C)

h k l	2 θ obs	2 θ cal	d obs	I obs
002	20,88	20,85	4,254	f
011	25,22	25,15	3,531	F
003	31,49	31,52	3,029	Mf
110	32,61	32,54	2,746	Mf
111	34,29	34,25	2,615	M
112 {	39,10 *	38,98	2,423	F
013)		39,20		
200	46,47	46,69	1,954	f
014	48,76	48,78	1,868	f
022	51,56	51,67	1,769	ff
211	53,82	53,78	1,703	M
023	57,41	57,44	1,605	Mf
015	59,40	59,25	1,556	ff
213	62,66	62,64	1,483	f
115	64,31	64,36	1,448	f
220	68,24	68,19	1,374	f
004	42,47	42,47	2,128	ff
113	45,92	45,95	1,976	f

* raie large

$$a = 3,889 \pm 0,007 \text{) } \circ$$

$$c = 8,508 \pm 0,018 \text{) } \text{A}$$

m : Pu As Se (760°C)

h k l	2 θ obs	2 θ cal	2 θ obs	2 θ cal	I obs
002	20,52	20,49	20,46	20,46	Mf
101	24,52	24,51	24,52	24,51	MF
003	30,96	30,96	30,91	30,90	f
110	31,63	31,62	31,65	31,63	M
111	33,33	33,31	33,35	33,32	M
112	37,95	37,98	38,00	37,97	F
103	38,45	38,43	38,39	38,39	MF
004	41,69	41,69	41,53	41,60	f
113	44,86	44,83	-	-	ff
200	45,31	45,31	45,53	45,34	M
014	47,69	47,73	47,61	47,66	f
202	50,23	50,21	-	-	f
211	52,22	52,17	52,22	52,20	Mf
203	55,88	55,88	55,87	55,87	Mf
105	57,97	57,97	57,90	57,88	f
213	60,91	60,87	60,88	60,86	M
115	62,85	62,86	62,75	62,77	f
204	63,23	63,24	63,17	63,20	f



$$a = 4,004 \pm 0,003 \text{)}_o$$

$$c = 8,671 \pm 0,006 \text{)}$$

$$a = 4,002 \pm 0,002 \text{)}_o$$

$$c = 8,686 \pm 0,005 \text{)}$$

n : Pu As Te (580°C)

h k l	2 θ obs	2 θ cal	I obs
002	19,58	19,58	f
101	23,17	23,11	Mf
003)	29,70	29,68	MfF
110 {		29,74	
111	31,34	31,37	M
112	35,84	35,87	F
103	36,55	36,55	F
004	39,93	39,88	f
113	42,19	42,45)	MF
200 {	42,68	42,49 {	
211	48,95	48,89	ff
122	52,34	52,12	f
203	52,79	52,62	f
105	55,15	55,14	Mf
213	57,16	57,20	MF
115)	59,55	59,59	f
204 {		59,62	
006)	61,52	61,45	Mf
220 {		61,59	
016	65,66	65,64	Mf
116)		69,68	
130 (	69,67	69,81	Mf
223 (		69,78	
311	70,92	70,69	f
215	71,89	71,92	Mf

$$a = 4,266 \pm 0,007 \text{) } \begin{matrix} \text{Å} \\ \text{Å} \end{matrix}$$

$$c = 9,067 \pm 0,017 \text{) }$$

p : Pu Sb Te (760°C)

h k l	2 θ obs	2 θ cal	I obs
101	22,76	22,79	Mf
003)	29,23	29,22	M
110 {		29,26	
111	30,84	30,87	MF
112	35,32	35,31	F
013	35,95	35,99	MF
200)	41,86	41,81	MF
113 {		41,79	
014	44,73	44,72	ff
211	48,17	48,11	f
203	51,80	51,79	Mf
105	54,23	54,28	M
213	56,29	56,28	MF
115)	58,58	58,65	ff
204 {		58,67	
006)	60,67	60,50	Mf
220 {		60,57	
016	64,42	64,60	ff
116)		68,56	
130 (	68,65	68,63	Mf
223 (		68,61	
311	69,58	69,49	Mf
215	70,74	70,74	M

$$\begin{aligned}
 a &= 4,328 \pm 0,004 \text{) } \overset{\circ}{\text{A}} \\
 c &= 9,191 \pm 0,008 \text{) }
 \end{aligned}$$

q : Pu Bi Te (760°C)

h k l	2 θ obs	2 θ cal	I obs
101	22,43	22,48	M
003)	28,89	28,96	MF
110 {		28,80	
111	30,39	30,41	F
112	34,82	34,81	FF
103	35,57	35,57	M
004	38,97	38,90	f
200)	41,10	41,12	MF
113 {		41,24	
014	44,21	44,21	f
211	47,25	47,30	f
203	51,01	51,01	MF
105	53,73	53,66	f
213	55,39	55,41	M
115)	57,95	57,91	M
204 {		57,82	
220	59,46	59,49	M
214	61,94	61,88	f
016	63,96	63,83	Mf
116)		67,69	
130 {	67,45	67,35	M
223 (		67,44	
311	68,15	68,20	M
215	69,66	69,68	f
312	70,71	70,73	MF
303	71,16	71,19	f

$$a = 4,403 \pm 0,004 \text{) } \circ$$

$$c = 9,288 \pm 0,008 \text{ (A$$

s : Am As Te (760 °C)

h k l	2 θ obs	2 θ cal	I obs
002	19,52	19,60	f
101	23,24	23,22	M
102	28,84	28,87	f
003	29,55	29,55	) M
110	29,92	29,88	
111	31,54	31,49	MF
112	35,97	35,96	F
103	36,53	36,52	F
200	42,79	42,73	M
202	47,21	47,39	ff
211	49,05	49,16	f
105	55,05	55,03	M
213	57,50	57,40	MF
115)	59,65	59,54	f
204 {		59,72	
220	62,14	61,99	Mf
016	65,54	65,49	ff
116	69,48	69,59	f
130)	70,22	70,29	f
223 {		70,11	
215	72,06	72,04	Mf
303	73,98	74,10	M

$$a = 4,238 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$c = 9,087 \pm 0,015 \text{ \AA}$$

t : Am Sb Te (760°C)

h k l	2 θ obs	2 θ cal	I obs
011	22,69	22,69	Mf
003)	29,17	29,17	M
110 {		29,16	
111	30,77	30,78	F
112	35,23	35,23	FF
013	35,99	35,93	Ff
200)	41,64	41,72	MF
113 {		41,73	
211	48,00	48,03	f
203	51,79	51,74	f
105	54,22	54,28	f
213	56,24	56,24	M
115)	58,74	58,65	f
204 {		58,64	
006)	60,48	60,53	Mf
220 {		60,50	
016	64,79	64,63	f
116)		68,58	
130 {	68,49	68,57	f
223 {		68,60	
215	70,70	70,74	f
312	72,06	72,01	f

$$a = 4,326 \pm 0,005 \text{) } \begin{matrix} \text{Å} \\ \text{Å} \end{matrix}$$

$$c = 9,172 \pm 0,012 \text{) }$$

h k l	2 θ obs	2 θ calc	I obs	I cal
101	23,76	23,77	tf	7,7
103	30,70	30,62	F	87,6
110	32,44	32,40	M	34,2
006	40,92	41,07	tf	8,5
114	42,70	42,68	tf	4,6
200	46,52	46,44	Mf	15,9
202	48,46	48,56	tf	0,9
211	52,78	52,79	tf	2,0
116	53,24	53,22	M	14,2
213	56,58	56,62	F	31,8
206	63,68	63,66	Mf	9,6
220	67,66	67,74	tf	5,2
109	68,48	68,31	tf	8,2
217	73,88	73,89	tf	2,2
303	76,10	76,11	tf	6,8
310	77,02	77,07	tf	6,2
219	86,48	86,59	tf	9,2
316	91,32	91,23	tf	9,7
323	94,04	94,02	tf	9,0
309	104,50	104,50	tf	3,7
413	112,42	112,33	tf	8,4
420	123,58	123,44	tf	5,0
329	124,12	124,08	tf	8,5
336	129,72	129,88	tf	8,3
426	142,70	142,76	f	12,3
419	150,50	150,48	f	15,8

Tableau XXXVI a :

$\text{Pu}_2 (\text{O}, \text{N})_2 \text{ Sb} \quad (1050^\circ)$

$$\begin{aligned} a &= 3,915 \pm 0,001 \text{ \AA} \\ c &= 13,206 \pm 0,007 \end{aligned}$$

h k l	2 θ obs	2 θ cal	I obs	I cal
103	30,30	30,32	TF	92,9
110	32,24	32,29	M	35,6
006	40,33	40,34	f	9,4
114	42,30	42,30	tf	5,0
200	46,33	46,32	M	16,5
116	52,51	52,59	M	21,6
213	56,55	56,37	MF	33,4
206	63,03	63,07	f	10,5
109	67,07	67,20	f	9,0
220	67,66	67,58	f	5,4
219	85,58	85,52	f	9,8
316	90,61	90,64	f	10,2
323	93,67	93,72	f	9,4

Tableau XXXVIb :

$\text{Cm}_2 \text{O}_2 \text{Sb}$

$$\begin{aligned} a &= 3,920 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ c &= 13,41 \pm 0,02 \end{aligned}$$

h k l	2 θ obs	2 θ cal	I obs	I cal
103	30,28	30,27	TF	120,2
110	32,19	32,14	M	46,9
006	40,36	40,37	f	12,3
200	46,09	46,05	f	21,4
116	52,46	52,46	M	28,0
213	56,06	56,05	F	43,9
206	62,80	62,82	f	14,1
220)	67,16	67,10	M	7,1
109 (	67,16	67,10		11,9
303	75,34	75,30	f	9,5
310	76,33	76,30	f	8,6
226	81,24	81,25	tf	7,1
219	85,06	85,16	f	13,0
316	89,94	90,01	f	13,3
323	92,83	92,92	f	12,3
309	102,61	102,72	tf	5,2
413	110,74	110,82	tf	11,3
420)	121,74	121,63	f	6,6
329 (	121,74	121,64		11,3
2.2.12)	124,14	123,95	tf	5,7
1.0.15(	124,14	123,95		4,8
336	127,31	127,52	tf	6,9
3.1.12	135,22	135,29	tf	12,3
426	139,69	139,58	f	15,7
419	146,01	145,99	f	18,6
2.1.15	149,58	149,64	f	17,3
433)	164,61	164,60	M	45,0
503 (	164,61	164,60		22,5

Tableau XXXVIc :

$\text{Am}_2 \text{O}_2 \text{Bi}$

$$a = 3,950 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

$$c = 13,434 \pm 0,003$$

B I B L I O G R A P H I E

L I S T E D E S T A B L E A U X

L I S T E D E S F I G U R E S

B I B L I O G R A P H I E

- [1] G.T. SEABORG - "The Actinide elements" - G.T. Seaborg et J.J. Katz (Editeurs), Mc Graw Hill, Inc, New-York (1954) 733
- [2] C.K. JORGENSEN - "Orbitals in atoms and molecules" - Academic Press London et New-York (1962) 155
- [3] W.H. ZACHARIASEN - "The Actinide elements" - G.T. Seaborg et J.J. Katz (Editeurs), Mc Graw Hill, Inc, New-York (1954) 769
- [4] E.A. KMETKO et H.H. HILL - "Plutonium 1970 and other Actinides" - W.N. Miner, Part 1 (1970)
- [5] J. FRIEDEL - J. Phys. Chem. Solids 1 (1956) 175
- [6] R. JULLIEN - Thèse 1974, Orsay (France)
- [7] J.M. FOURNIER - Thèse 1975, Grenoble (France)
- [8] H.H. HILL - "Plutonium 1970 and other Actinides" - W.N. Miner, Part 1, (1970) 2
- [9] N. ELLIOTT - Phys. Rev. 76 (1949) 498
- [10] L.F. BATES et P.B. UNSTEAD - Brit. J. Appl. Phys. 15 (1964) 543
- [11] D.J. LAM, M.V. NEVITT, J.W. ROSS et A.W. MITCHELL - "Plutonium" 1965, A.E. Kay et M.B. Walchon (Editeurs), Chapman et Hall, Londres (1965) 274
- [12] J. GRUNWEIG-GENOSSAR, M. KUZNIETZ et F. FRIEDMAN - Phys. Rev. 173, 2 (1968) 562
- [13] W. TRZEBIATOWSKI et R. TROC - Bull. Acad. Pol. Ser. Sci. Chim. 12 (1964) 681
- [14] D. PIETRASZKO et K. LUKASZEWICZ - Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim. XIX, 4 (1971) 237
- [15] A. IANDELLI - Atti. Acad. Naz. Lincei. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat., Rend. 13, (1952) 138 et 144
- [16] F. HULLIGER - Nature 29 (1966) 499

- 177 R. FERRO - Acta Cryst. 8 (1955) 360
- 187 R. FERRO - Acta Cryst. 9 (1956) 817
- 197 R. FERRO - Acta Cryst. 10 (1957) 476
- 207 R. FERRO - Atti. Acad. Naz. Lincei., Cl. Sci. Fis. Mat. Nat., Rend. 13 (1952) 53, 151 et 401
- 217 J. BUGL et A.A. BAUER - "Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology", Proceeding of a Symposium, A.I.M.E. Nucl. Met. 10, (1964) 215 et P.E. Lapat et R.B. Holden cf. A.I.M.E. Nucl. Met. 10 (1964) 225
- 227 D.A. VAUGHAN - J. Metals 206 (1965) 78
- 237 S. ARONSON et A.B. AUSKERN - J. Phys. Chem. 70 (1966) 3937
- 247 R. JUZA et H. GERKE - Z. Anorg. Allg. Chem. 363 (1968) 245
- 257 C.E. PRICE et I.H. WARREN - J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 510
- 267 W. TRZEBIATOWSKI et R. TROC - Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., 11 (1963) 661
- 277 I. SHEFT et S. FRIED - J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 1236
- 287 R.M. DELL et N.J. BRIDGER - "Lanthanides and Actinides", Inorg. Chem. Serie 1, Vol. 7 (M.T.P.), H.J. Emeleus et K.W. Bagnall (Editeurs) (1972) 211
- 297 B.J. BEAUDRY et A.H. DAANE - Trans. Mat. Soc. 1.I.M.E. 215 (1959) 199
- 307 F.H. ELLINGER - LADC 2055, "The Metal Plutonium" A.S. Coffinberry et W.N. Miner (Editeurs) (1961) 281
- 317 S. ONO, K. NOMURA et H. HAYAKAWA - J. Less Com. Metals 38 (1974) 119
- 327 S. ONO, F.L. HUT, J.G. DESPAULT, L.D. CALVERT et J.B. TAYLOR - J. Less Com. Metals, 25 (1971) 287
- 337 KIEFFER, P. ETTAYER et S. PAJAKOFF - Monatch. Chem. 103 (1972) 1285
- 347 H. HAYAKAWA, K. NOMURA et S. ONO - J. Less, Com. Metals, 44 (1976) 327
- 357 S. ONO, J.C. DESPAULT, L.D. CALVERT et J.B. RAYLOT - J. Less Com. Metals 22 (1970) (51)
- 367 R. WANG et H. STEINFINK - Inorg. Chem. 6, 9 (1967) 1685

- 37 N.L. EATOUGH et H.T. HALL - Inorg. Chem. 8, 7 (1969) 1439
- 38 Q. JOHNSON - Inorg. Chem. 10, 9 (1971) 2089
- 39 R. WANG, R. BODNAR et H. STEINFINK - Inorg. Chem. 5, 8 (1966) 1468
- 40 J.J. MURRAY et J.B. TAYLOR - J. Less Com. Metals 21 (1970) 159
- 41 A. IANDELLI - "Rare Earth Research" E.V. Kleber (Editeur) New-York, the Macmillan Company (1961) 135
- 42 E.V. GUNCHAROVA, V.P. ZHUZE, V.V. ZHDANOVA, T.B. ZHUKOVA, I.A. SMIRNOV et E.V. SHADRICHEV - Soviet Phys. Sol. State 10, 5 (1968) 1052
- 43 H.L. CLARK, H.D. SIMPSON et H. STEINFINK - Inorg. Chem. 9, 8 (1970) 1962
- 44 R.E. BODNAR et G. STEINFINK - Inorg. Chem. 6, 2 (1967) 327
- 45 K. YOSHIHARA, J.B. TAYLOR, L.D. CALVERT et J.G. DESPAULT - J. Less Com. Metals 41 (1975) 329
- 46 D. HOHNKE et E. PARTHE - Acta Cryst. 21 (1966) 435
- 47 R.J. GAMBINO - J. Less Com. Metals 12 (1967) 344
- 48 F. HULLIGER et O. VOGT - Sol. State Com. 8 (1970) 771
- 49 G.D. BRUNTON et H. STEINFINK - Inorg. Chem. 10, 10 (1971) 2301
- 50 W. RIEGER et E. PARTHE - Acta Cryst. B 24 (1968) 456
- 51 W.N. STASSEN, M. SATO et L.D. CALVERT - Acta Cryst. B.26 (1970) 1534
- 52 R.J. GAMBINO, S.I. METHFESSEL et F. HOLTZBERG - Patent specification 1, 089, 746 (1967) Londres
- 53 R.J. PLEASANCE - The Institute of Metals 88 (1959-60) 45
- 54 K. BUIJS, F. MAINO, W. MULLER, J. REUL, J.C. TOUSSAINT - J. Inorg. Nucl. Chem. Supplément (1976) 209
- 55 Z. HENKIE - Roczniki Chemii 42 (1968) 363
- 56 A. WOJAKOWSKI - Communication personnelle -
- 57 J.P. CHARVILLAT et D. DAMIEN - Inorg. Nucl. Chem. Letters 9 (1973) 337

- 58 M. TOURNARIE - J. Phys. 30 (1969) 373
- 59 P. MERIEL, F. ROCHE et J. RABOT - Travaux non publiés
- 60 F. HOLTZBERG, T.R. Mc GUIRE, S. METHFESSEL et J.C. SUITS -
J. Appl. Phys. 35, 3 (partie 2) (1964) 1033
- 61 W.M. PARDUE, V.W. STORHOK, R.A. SMITH et D.L. KELLER - BMI -
1698 (1964) ou Nucleonics 23, 4 (1965)
- 62 K.A. GINGERICH et D.W. WILSON - Inorg. Chem. 4 (1965) 987
- 63 Y. BASKIN - J. Amer. Ceram. Soc. 52 (1969) 54
- 64 C.A. JAVORSKY et R. BENZ - J. Nucl. Mater. 23 (1967) 192
- 65 O.L. KRUGER et J.B. MOSER - J. Phys. Chem. Solids 28,
11 (1967) 2321 et ANL 7417
- 66 I.H. WARREN et C.E. PRICE - Can. Met. Quarterly 3,
3 (1964) 245
- 67 A. OLES - J. Phys. 26, 10 (1965) 561
- 68 C.E. PRICE et I.H. WARREN - J. Electrochem. Soc. 112,
5 (1965) 510
- 69 H. HERY, D. DAMIEN, M. HAESSLER et C.H. de NOVIDON
(à paraître)
- 70 A. BLAISE, J.M. FOURNIER, F. SALMON et A. WOJAKOWSKI -
"Transplutonium Elements" W. Müller et R. Lindner (Editeurs)
North Holland Publish. Co., Amsterdam (1976)
- 71 J.P. CHARVILLAT, D. DAMIEN, A. WOJAKOWSKI - Revue de
Chimie Minérale 14 (1977) 178
- 72 V.I. CHECHERNIKOV, R.N. KUZ'MIN, L.G. CHACHKHIANI,
V.A. COLOVNIN, S.M. IRKAEV, V.K. SLOVYANSKIKH et
T.M. SHAVISHVILI - Soviet Phys. JETP 30 (1970) 73
- 73 K.A. GSHNEIDER J.R. - J. Less Com. Mat. 25 (1971) 405
- 74 K.A. GSCHNEIDER J.R. et R.M. VALLETTA - Acta Meta 16
(1968) 477
- 75 A.J. FREEMAN et D.D. KOELLING - "The Actinides : Electronic
Structure and Related Properties". Vol. II, A.J. Freeman
et J.B. Darby (Editeurs). Acad. Press, New York (1974) 51
- 76 J.P. CHARVILLAT, U. BENEDICT, D. DAMIEN et W. MÜLLER -
Radiochem. Radioanal. Letters 20, 6 (1975) 371
- 77 Y. AKIMOTO - J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (1967) 2550

- 78 J.N. STEVENSON - Thèse Université du Tennessee (1975)
- 79 J.P. CHARVILLAT et D. DAMIEN - Inorg. Nucl. Chem. Letters 9 (1973) 559
- 80 J.W. RODDY - J. Inorg. Nucl. Chem. 36 (1974) 2531
- 81 A.W. MITCHELL et D.J. LAM - J. Nucl. Mat. 39 (1971) 219
- 82 A.W. MITCHELL et D.J. LAM - J. Nucl. Mat. 37 (1970) 349
- 83 J.P. CHARVILLAT, U. BENEDICT, D. DAMIEN, C.H. de NOVIION, A. WOJAKOWSKI et W. MÜLLER - "Transplutonium Elements" W. Müller et R. Lindner (Editeurs) North Holland Publish. Co., Amsterdam (1976) 79
- 84 M.W. BARTSCHER - Anal. Chim. Acta. 13, 4 (1977) 397
- 85 J.B. TAYLOR, L.D. CALVERT, J.C. DESPAULT, E.J. GABE et J.J. MURRAY - J. Less. Com. Metals 37 (1974) 217
- 86 D.J. LAM, J.B. DARBY Jr. et M.V. NEVITT - "The Actinides : Electronic structure and related properties" A.T. Freeman et J.B. Darby (Editeurs) Mat.Sci. Ser., Acad. Press, Vol II (1974) 119
- 87 J.P. CHARVILLAT, A. WOJAKOWSKI et D. DAMIEN - "Proceedings 2nd Int. Conf. on the Electronic structure on the Actinides" Editeurs : J. Mulak, W. Suski et R. Troc, 13-16 sept. 1976 à Wroclaw (Pologne) (1977) 469
- 88 D. DAMIEN - Thèse 1976 Clermont-Ferrand
- 89 D. DAMIEN et J.P. CHARVILLAT - Inorg. Nucl. Chem. Letters 8 (1972) 705
- 90 J.P. MARCON - Thèse 1969 - Paris, ou Rapport CEA-R-3919 (1969)
- 91 D. DAMIEN, N. DAMIEN, J. JOVE et J.P. CHARVILLAT - Inorg. Nucl. Chem. Letters 9 (1973) 649
- 92 F. HULLIGER - "Structure and bonding" S. Frage, C. Valdemoro, Morris et F. Hulliger (Editeurs), Springer Verlag Berlin, Vol. 4 (1968) 83
- 93 D. DAMIEN et J.P. CHARVILLAT - Inorg. Nucl. Chem. Letters 11 (1975) 451
- 94 A.J. KLEIN-HANEVELD et F. JELLINEK - J. Less Com. Metals 18 (1969) 123
- 95 A. WOJAKOWSKI, Z. HENKIE et Z. KLETOWSKI - Phys. Stat. Sol. (a) 14 (1972) 517

- 967 R. CEDLIN et P. KHODADAD - C.R. Acad. Sc. Paris, Ser. C, 272 (1971) 1769
- 977 R. WANG, H. STEINFINK et A. RAMAN - Inorg. Chem. 6, 7 (1967) 1299
- 987 F. HULLIGER - Nature 219 (1968) 373
- 997 J. FLAHAUT - J. Sol. State Chem. 9 (1974) 124
- 1007 F. HULLIGER - J. Less Com. Met. 16 (1968) 113
- 1017 J.P. CHARVILLAT et W.H. ZACHARIASEN - Inorg. Nucl. Chem. Letters, 13 (1977) 161
- 1027 R. BENZ et W.H. ZACHARIASEN - Acta Cryst. B 26 (1970) 823
- 1037 R. BALLESTRACCI - C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. B, 264 (1970) 1736
- 1047 W.H. ZACHARIASEN - Acta Cryst. 2 (1949) 60
- 1057 P.E. CARD - J. Sol. State Chem. 6 (1973) 396
- 1067 J.M. HASCHKE - J. Sol. State Chem. 14 (1975) 238
- 1077 H. AUER WELSBACH, H. NOWOTNY et A. KOHL - Monatsch. Chem. 89 (1958) 154
- 1087 W.G. WYCKOFF - "Crystal structures" Vol. 1, 2ème ed. (1965) 241
- 1097 A. ZYGMUNT, A. MURASIK, S. LIGENKA et J. LECIEJEWICZ - Phys. Stat. Sol. (a) 22 (1974) 75
- 1107 R.E. BODNAR, H. STEINFINK et K.S.V.L. NARASIMHAN - J. Appl. Phys. 39, 3 (1968) 1485 ou CONF. 670 502
- 1117 A. BROWN - Acta Cryst. 15 (1962) 652
- 1127 G. SFEZ et C. ADOLPHE - Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist. 95 (1972) 553
- 1137 M.P. PARDO, J. FLAHAUT et L. DOMANGE - Bull. Soc. Chim. Fr. 3 (1964) 3267
- 1147 W. JEITSCHKO, P.C. DONOHUE et V. JOHNSON - Acta Cryst. B.32 (1976) 1499
- 1157 A. MOSSET et Y. JEANNIN - J. Less Com. Met. 26 (1972) 285
- 1167 P.C. DONOHUE et P.E. BIERSTEDT - Inorg. Chem. 8 12 (1969) 2690

- /117/ S.B. HENDRICKS et P.R. HOSTING - Z. Krist. 74 (1930) 511
- /118/ S. RUNDQVIST et F. JELLINEK - Acta Chem. Scand. 13
(1959) 425
- /119/ D. EBERLE et K. SCHUBERT - Z. Metallkunde 59 (1968) 306
- /120/ P. KHODADAD et H. GUERMAN - J. Less Com. Met. 40 (1975) 293
- /121/ A. NYLUND, A. ROGER, J.P. SENQTEUR et R. FLUCHART -
J. Sol. State Chem. 4 (1972) 115
- /122/ P. JUNOD, A. MENTH et O. VOGT - Phys. Kondens Materie 8
(1969) 323
- /123/ W.G. WYCKOFF - "Crystal structures" vol. 1, 2ème ed.
(1965) 290
- /124/ J. FLAHAUT - Ann. Chim. 1 (1976) 27
- /125/ P.E. CARD - J. Less Com. Met. 16 (1968) 367
- /126/ G. GHEMARD - Bull. Soc. Chim. Fr. 7-8 (1976) 1007
- /127/ P.D. SHALEK - ANL 7417
- /128/ A.L. BOWMAN, G.P. ARNOLD et N.H. KRIKORIAN - Acta Cryst.
B.27 (1976) 1476
- /129/ Z. BAN et M. SIKIRICA - Acta Cryst. 18 (1965) 594
- /130/ M. SIKIRICA et Z. BAN - Croatica Chem. Acta 36 (1964) 151
- /131/ R. CEOLIN et N. RODIER - Acta Cryst. B.32 (1976) 1476
- /132/ N. MASAKI et H. TAGAWA - J. Nucl. Mat. 58 (1975) 241
- /133/ D. CARRE, J. FLAHAUT, P. KHODADAD, F. LARUELLE, N. RODIER
et VOTAN PIEN - J. Sol. State Chem. 7 (1973) 321
- /134/ M. NOE - Thèse 1972 (Liège)
- /135/ C.K. JOERGENSEN, R. PAPPALARDO et J. FLAHAUT - J. Chim. Phys.
62 (1965) 444
- /136/ P. CARD - C.R. Acad. Sc. Paris. Ser. C. 262 (1966) 992
- /137/ C. HAAS - "Cryst. and Chim. Bonding in Inorg. Chem." -
CJM Rosymans et A. Rabenan (Editeurs) 21-22 février 1974
(Wageningen, Holland) 103
- /138/ P.T. MOSELEY - "Lanthanides and Actinides" - FRS Emeleus
et K.W. Bagnall, Inorg. Chem. Vol. 7, Ser. 2, Rev. Sci.
Butterworth, Univ. Park Press (1975) 65

- /139/ R. SABATIER - Thèse 1972 (Clermont-Ferrand)
- /140/ G. BUSCH - J. Appl. Phys. 38, 3 (1967) 1386
- /141/ J. LECIEJEWICZ, A. MURASIK, T. PALEWSKI et R. TROC - Phys. Stat. Sol. (b) 38, K 89 (1970)
- /142/ M.H. MULLER, G.H. LANDER, H.W. KNOTT et J.F. REDDY - Phys. Letters 44 A, 4 (1973) 249
- /143/ J. LECIEJEWICZ, R. TROC, A. MURASIK et T. PALEWSKI - Phys. Stat. Solid. (b) 48 (1971) 445
- /144/ J. LECIEJEWICZ, R. TROC, A. MURASIK et A. ZYGMUNT - Phys. Stat. Sol. 22 (1967) 517
- /145/ W. SUSKI - "Uranium chalcogenides" Fizyka i chemia ciata staego - Inst. for low temperature and structure research - Wroclaw 1976
- /146/ K. LUKASZEWICZ, A. PIETRASZKO, D. KUCHARCZYK et M. MALINOWKI "Proceedings 2nd Int. Conf. on the Electronic Str. of the Actinides", J. Mulak, W. Suski et R. Troc (Ed.) 13-16 Sept. 1976 Wroclaw (Pologne) (1977) 554
- /147/ A. ZYGMUNT et M. DUCZMAL - Phys. Stat. Sol. (a) 9 (1972) 659
- /148/ C. BAZAN et A. ZYGMUNT - Phys. Stat. Sol. (a) 12 (1972) 649
- /149/ J.M. FOURNIER, A. BLAISE, P. SALMON - Int. Conf. on Magnetism Moscow 6 (1973) 65
- /150/ A. BLAISE, J.P. CHARVILLAT, P. SALMON et A. WOJAKOWSKI - Proc. 2nd. Int. Conf. Electr. Str. Actinides, J. Mulak, W. Suski et R. Troc (Ed.) 1976 Wroclaw (Pologne) (1977) 475
- /151/ M. HAESSLER et J.P. CHARVILLAT - Travaux non publiés.
- /152/ A. BLAISE, J.M. FOURNIER et P. SALMON - Sol. State 13 (1973) 555
- /153/ B. KANELAKOPOULOS, J.P. CHARVILLAT, F. MAINO et W. MÜLLER "Transplutonium Elements" W. Müller et R. Lindner (Ed.), North Holland Publish. Co. Amsterdam (1976) 181
- /154/ J.M. FRIEDT, R. POINSOT, J. REBIZANT et W. MÜLLER - J. Phys., Colloque 66, supplément 12, 37 (1976) 935
- /155/ Y. BERY, A. WOJAKOWSKI, M. BOIDRON, C.H. de NOVION - "Proc. 2nd Int. Conf. Electr. Str. Actinides". J. Mulak, W. Suki et R. Troc (Ed.), 13-16 Sept. 1976 à Wroclaw (Pologne) (1977) 343

- 156 D. DAMIEN, J.P. CHARVILLAT et Y. HERY - "Meeting of the Am. Chem. Soc." 173rd ACS Meeting - Nelle Orléans (Louisiane) 20-25 mars 1977. Abstract : NUCL 21. ou CEA - CONF. 3968
- 157 G. BAUD - Thèse 1969 (Clermont-Ferrand)
- 158 J.P. CHARVILLAT - Thèse 1971 (Clermont-Ferrand)
- 159 J.P. CHARVILLAT, G. BAUD et J.P. BESSE - Mater. Res. Bull 5 (1970) 933
- 160 J.P. CHARVILLAT, R. SABATIER et G. BAUD - Bull. Soc. Chim. Fr. 11 (1974) 2373
- 161 R.S. PEASE - Acta Cryst. 7 (1953) 633
- 162 M.H. RAND, A.C. FOX et R.S. STREET - Nature 11 (1962) 567
- 163 M. BEAUMONT, B. CLAUDEL et B. MENTZEN - J. Inorg. Nucl. Chem. 32 (1970) 1165
- 164 K. MENDELSSOHN, E. KING, J.A. LEE, M.H. RAND, C.S. GRIFFIN et R.H. STREET - "Plutonium 1965" Chappman Hall - Londres (1965) 189
- 165 T.D. CHIKALLA et R.E. SKAVDALL - Report BNWL - 150 et 198 (1965)
- 166 T.D. CHIKALLA et L. EYRING - J. Inorg. Nucl. Chem. 30 (1968) 133
- 167 C. KELLER, L. KOCH et K.H. WALTER - J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1 (1965) 1205
- 168 J. ADAM, M.D. ROGERS - "Reactor Sci. and Tech". 14 (1961) 51
- 169 I.I. KAPSHUDOV, G.N. YAKOVLEV, O.V. SKIBA, G.A. TINDFEEV et L.V. SUDAKOV - AC. Energy USSR 27 (1969) 337
- 170 D. CALAIS et J.P. ZANGHI - J. Nucl. Mat. 39 (1971) 350
- 171 J.P. ZANGHI - Thèse 1975 (Orsay) ou CEA-R-4696 (B.22)
- 172 H.H. HILL - Physica 55 (1971) 186
- 173 J.A.C. MARPLES et R.O.A. HALL - J. Nucl. Mat. 42 (1972) 212
- 174 W.C. MOSLEY - J. Amer. Ceram. Soc. 54 (1971) 475
- 175 W.C. MOSLEY - J. Inorg. Nucl. Chem. 34 (1972) 539
- 176 H. BECQUEREL - C.R. Acad. Sci. Paris 133 (1901) 709
- 177 J. FLEEMAN et G.J. DIENES - J. Appl. Phys. 26 (1955) 652

- 1787 M.C. WITTELS et F.A. SHERRILS - J. Appl. Phys. 27
(1956) 643
- 1797 K.W. BAGNALL - "Chem. Rone Radioelements" Butterworths -
Londres (1957)
- 1807 F. SEITZ - Disc. Farad. Soc. 5 (1949) 271
- 1817 H.B. HUNTINGTON - Phys. Rev. 93 (1954) 1414
- 1827 J.L. POUCHOU - Thèse 1975 (Poitiers) ou CEA-R-4707 (B.25)
- 1837 J. FUGER - "Lanthanides and Actinides" Emeleus FRS et
Bagnall K.W. Int. Rev. Sc. Inorg. Chem. Butterworths Univ.
Park Press, Vol. 7, Ser. 2 (1975) 151
- 1847 L. ROBERTS - Proc. 3 Int. Conf. on Peaceful Uses of At.
Energy" Genève 11 (1964) 464
- 1857 Programme AMAGT 1 - Bibliothèque CISI (Saclay)
- 1867 C. KELLER - "Lanthanide - Actinide Chem" Advances in Chem.
Ser., Ed. Gould, Am. Doc. 71 (1967) 228
- 1877 U. BENEDICT - Communication personnelle et J. Less. Com.
Metals 42 (1975) 345.

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU :		Pages
I	Pnictures d'actinides	19
II	Pnictures de terres rares	21
III	Diffractogramme de rayons X de NpAs_2	39
IV	Coordination et distances interatomiques dans NpAs_2	41
V	Diffractogramme de rayons X de Np_3As_4	45
VI	Coordination et distances interatomiques dans Np_3As_4	46
VII	Diffractogramme de rayons X de NpAs	51
VIII	Diarséniures de Th, Pa, U et Np de type anti- Fe_2As	53
IX	Arséniures de Th, Pa, U et Np isotypes de Th_3P_4	53
X	Monoarséniures de Th, U et transuraniens	53
XI	Diffractogramme de rayons X de $\text{NpSb}_{2+\varepsilon}$	58
XII	Diffractogramme RX de $\text{AmSb}_{2+\varepsilon}$	59
XIII	Spectre de poudre de PuSb_2	62
XIV	Diffractogramme RX de $\text{PuAs}_{1,9}$	69
XV	Diagramme de poudre de Am P	71
XVI	Diffractogramme de rayons X de AmAs	73
XVII	Diffractogramme RX de CmAs	74
XVIII	Diffractogramme RX de CmSb	76
XIX	Diffractogramme RX de AmBi	78
XX	Diffractogramme RX de NpBi	79
XXI	Influence de la température sur les paramètres de maille de quelques monopnictures	81
XXII	Spectrométrie de masse de AmAs	82
XXIII	Analyse AmAs	82
XXIV	Paramètres de maille des monopnictures et monochalcogénures d'actinides	86
XXV	Diagramme de poudre de Am_4Sb_3	90
XXVI	Diagramme de poudre de Pu_4Sb_3	92
XXVII	Diffractogrammes de rayons X de Np PS, Np P Se, Np P Te, Np As S, Np As Se, Np As Te, Np Sb Se, Np Sb Te, Np Bi Te, Pu P Se, Pu P Te, Pu As S, Pu As Te, Pu Sb Se, Pu Sb Te, Am P Te, Am As Te et Am Sb Te (reportés en partie annexe)	310

	Pages
XXVIII Paramètres de maille, températures de préparation et composition des composés ternaires MXY (M = Np, Pu)	97
XXIX Diffractogramme RX de $\text{Np}_3 \text{AsS}_3$	105
XXX Paramètres de maille des composés ternaires Ln Sb Te	106
XXXI Rapports c/a des composés ternaires et transuraniens	108
XXXII Diffractogramme RX de ThSb_2	115
XXXIII Diffractogramme RX de ThSbTe	116
XXXIV Paramètres de maille et rapports c/a des composés ternaires $\text{M}_2 \text{X} \text{Y}_2$	121
XXXV Diffractogramme RX de $\text{Cm}_2\text{O}_2\text{Bi}$	122
XXXVI Diffractogrammes RX de $\text{Pu}_2(\text{O},\text{N})_2\text{Sb}$, $\text{Cm}_2\text{O}_2\text{Sb}$ et $\text{Am}_2\text{O}_2\text{Bi}$ (reportés en partie annexe)	330
XXXVII Propriétés magnétiques des monopnictures de terres rares	127
XXXVIII Données magnétiques des pnictures d'actinides	130
XIL Composés MXY de type PbFC1	170
XL Composés MXY, MX_2 et MY_2 du type anti- Fe_2As	171
XLI Composés ($\text{M}'_2\text{X}'$) de type Fe_2As	174
XLII Distances interatomiques rencontrées dans la structure UGeTe	192
XLIII Variation du paramètre de maille de AmP en fonction du temps	285
XLIV Variation du paramètre de maille de AmAs en fonction du temps	290
XLV Variation du paramètre de maille de AmSb en fonction du temps	293
XLVI Auto-irradiation des pnictures de plutonium 239	299
XLVII Cicatrisation de PuP	300
XLVIII Variations relatives et absolues des paramètres de maille des pnictures d'américium et de plutonium	307

LISTE DES FIGURES

FIGURE :	Pages
1 Rayons ioniques des cations trivalents des éléments 4f et 5f	8
2 Rayons métalliques des éléments 4f et 5f	8
3 Rayons métalliques des éléments d	9
4 Domaines magnétique et non magnétique de l'élément cérium et de ses composés en fonction de la distance Ce-Ce	14
5 Domaines magnétique et non magnétique de l'uranium et de ses composés en fonction de la distance U-U	14
6 Domaines magnétique et non magnétique du neptunium et de ses composés en fonction de la distance Np-Np	14
7 Domaines magnétique et non magnétique du plutonium et de ses composés en fonction de la distance Pu-Pu	14
8 Purification de AmO_2	27
9 Purification de ^{244}Cm	27
10 Tube à hydruration	31
11 Thermogravimétrie de NpAs_2	43
12 Coordination des atomes de Np autour d'un atome de As dans Np_3As_4	44
13 Coordination des atomes de As autour d'un atome de Np dans Np_3As_4	48
14 Monocristaux PuSb_2	61
15 Courbe $a=f(T)$ pour LaAs	82
16 Courbes $a=f(\text{nombre atomique})$ pour les monopnictures d'actinides et de lanthanides	86
17 Volumes molaires des composés ternaires AnPY	110
18 Volumes molaires des composés ternaires AnAs_2 et AnAsY	111

	Pages
19 Volumes molaires des composés AnSb_2 , AnSbY , AnBi_2 et AnBiY de type anti- Fe_2As	112
20 Volumes molaires des oxysulfures et oxysélénures d'actinides	113
21 Volumes molaires des composés LnSbTe , LnSb_2 et LnTe_2	118
22 Volumes molaires des composés AnSbTe , AnSb_2 et AnTe_2	119
23 Courbes $T_{N,c}$, $\mu_{\text{eff.}}$ et $\mu_{\text{ord.}} = f(\text{An-An})$	132
24 Courbes $\frac{1}{\chi} = f(T)$ de NpAs_2 et NpAsY ($Y = \text{S, Se et Te}$)	136
25 Courbe $\sigma = f(H)$ de NpAs_2 à 4,2 K	139
26 Courbe $\sigma = f(T)$ de NpAs_2	139
27 Courbe $\chi^{-1} = f(T)$ pour Ce As_2	141
28 Inverse de la susceptibilité magnétique de PuAs en fonction de la température	143
29 Courbe χ^{-1} et $\chi = f(T)$ de PuAsY avec $Y = \text{Se, Te}$	145
30 Susceptibilité magnétique de AmN	147
31 Susceptibilité magnétique de AmAs	147
32 Susceptibilités magnétiques de CmN et CmAs	149
33 Maille UAs_2	164
34 Environnement des cations de UAs_2	164
35 Environnement des anions de UAs_2	164
36 Représentation du rapport c/a des composés ternaires MXY en fonction de $y(M)$	167
37 Comparaison des types PbFC1 et anti- Fe_2As	167
38 Groupement des polyèdres de coordination dans les feuillets MX_n de tétraèdres M_4X du type PbFC1 et dans les feuillets MY_n de pyramides M_5Y du type anti- Fe_2As	167
39 Représentation simplifiée des structures PbFC1 et anti- Fe_2As	173
40 Projection de la maille αUP_2 par rapport à l'axe Ox	177

	Pages
41 Polyèdres de coordination des atomes d'uranium de αUP_2	177
42 Maille SmSb_2	180
43 Structure de SmSb_2 projetée sur les plans (010) et (100)	181
44 Subdivision du feuillet $(\text{Sm}_5\text{Sb})_n$	183
45 Maille La_2Sb	186
46 Polyèdres de coordination dans La_2Sb	186
47 Projection des mailles anti- Fe_2As et UGeTe sur (yoz)	191
48 Problèmes de coordination des atomes métalliques dans PbFC1 et UGeTe	191
49 Maille YbSb_2	195
50 Projections et représentations simplifiées de YbSb_2 et B-ThGe_2	196
51 Empilement des antiprismes de UAs_2 et ZrSi_2	197
52 Projection de CeSe_2 le long de l'axe c	205
53 Plan (xoy) de $\text{VP}_{1,75}$	208
54 Structure cristalline de ZrAsTe orthorhombique	212
55 Environnement du zirconium	212
56 Maille et projection de NbPS (ou NbPSe)	215
57 Structure idéalisée de UTe_2	217
58 Structure NbAs_2	217
59 Structure TiAs_2	218
60 Structure idéalisée de ZrAs_2 et MoP_2	218
61 Structure Fe_2P	221
62 Structure idéalisée de $\text{Th}_7\text{Se}_{12}$	221
63 Structure PbCl_2 et ses 3 types d'environnement atomique	223
64 Les principales branches de la structure du type PbCl_2	223

	Pages
65 Sous-motif commun des structures anti- Fe_2As , Fe_2P et Cu_2Sb	226
66 Comparaison des structures Co_2P et Ni_2In	226
67 Projection et représentation de la structure FeOCl	230
68 Projection et représentation de la structure $\text{FeO}(\text{OH})$	230
69 Comparaison des structures PbFC1 , NdSBr et CeSI , structure SmSI , et assemblage des tétraèdres suivant la symétrie quadratique ou hexagonale	233
70 Relation entre les structures PbFC1 et CaF_2	236
71 Maille (et représentation) PuTe_3	238
72 Maille de ZrSe_3	239
73 Maille U_2IrC_2	241
74 Maille $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}$	246
75 Maille et représentation de CeBiOS_2	248
76 Environnements atomiques dans CeBiOS_2	250
77 Mailles A et B - La_2O_3	253
78 Structure de $(\text{TbS})_2\text{Te}$ orthorhombique	255
79 Structures rencontrées dans les systèmes (An, Ln) - (X, Y) et polyèdres de coordination	262
80 Modes de dissipation de l'énergie en fonction du domaine énergétique	278
81 Courbe $a=f(t)$ pour AmP	286
82 Courbes d'expansion spontanée du paramètre de maille de $^{238}\text{PuO}_2$ et $^{244}\text{CmO}_2$	287
83 Expansion de maille de AmO_2 en fonction du temps	290
84 Evolution du paramètre de maille de AmAs en fonction du temps	291
85 Evolution du paramètre de maille de AmSb en fonction du temps	294
86 Traitement par l'informatique de l'évolution du paramètre de maille de AmSb en fonction du temps	295
87 Influence du temps de recuit isotherme sur le paramètre de maille de PuP	301
88 Expansions spontanées du paramètre cristallin des dioxides d'actinides	304

